



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

CHARAKTERIZACE ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ GRAFENU NA MEMS STRUKTURÁCH

CHARACTERIZATION OF GRAPHENE ELECTRICAL PROPERTIES ON MEMS STRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Brodský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

BRNO 2019

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav mikroelektroniky

Student: Jan Brodský

ID: 195286

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace elektrických vlastností grafenu na MEMS strukturách

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou elektrických vlastností grafenu. Prostudujte metody charakterizace a princip funkčnosti grafenu. Na základě získaných poznatků vyrobte MEMS strukturu pro charakterizaci grafenu pomocí standardních litografických metod. Při charakterizaci grafenu se zaměřte zejména na volt-ampérovou charakterizaci pomocí dvou a čtyřbodového měření.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 30.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato práce popisuje základní vlastnosti grafenu, možnosti jeho syntézy a charakterizace pomocí Ramanovy spektroskopie, dvoubodového a čtyřbodového měření a van der Pauwovy metody. V praktické části je popsán postup vytvoření vzorků s grafen oxidem, redukováným grafen oxidem a grafenem. Je provedeno měření volt-ampérových charakteristik pomocí dvoubodové metody. Následně je popsáno žíhání vzorku ve vakuové peci, které je důležité pro získání kvalitního elektrického kontaktu mezi 2D materiálem a elektrodami. Dále je provedena analýza vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie. Další část práce shrnuje popis návrhu vlastní MEMS struktury a její výrobu. Vyrobená struktura slouží pro charakterizaci grafenu a ostatních 2D materiálů.

Klíčová slova

MEMS, grafen, grafen oxid, volt-ampérová charakteristika, Ramanova spektroskopie

Abstract

This work presents basic properties of graphene, methods for its synthesis and methods for its characterization by Raman spectroscopy, two-point probe, four-point probe and van der Pauw measurements. The experimental part of this work describes the process of graphene oxide, reduced graphene oxide and graphene sample preparation and measurement of its current-voltage characteristic by two-point probe method. Subsequently, sample annealing in vacuum furnace is described in this work. The annealing is important for acquiring good electrical contact between the 2D material and electrodes. Sample analysis by Raman spectroscopy is performed. The last chapters of this work describe design and fabrication of MEMS structure. Such structure serves for characterization of graphene and other 2D materials.

Keywords

MEMS, graphene, graphene oxide, current-voltage characteristic, Raman spectroscopy

Bibliografická citace:

BRODSKÝ, Jan. *Charakterizace elektrických vlastností grafenu na MEMS strukturách* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-24]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119431>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Imrich Gablech.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Charakterizace elektrických vlastností grafenu na MEMS strukturách jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **30. května 2019**

.....
Jan Brodský, podpis autora

Poděkování

Děkuji zejména vedoucímu bakalářské práce Ing. Imrichu Gablechovi, Ph.D. za účinnou pedagogickou a odbornou pomoc, ochotu, trpělivost a cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Bc. Jaroslavu Klempovi za pomoc při přípravě vzorků a při návrhu a výrobě vlastní struktury. V neposlední řadě chci poděkovat své přítelkyni a rodičům za podporu během celého studia.

V Brně dne: **30. května 2019**

.....
Jan Brodský, podpis autora

Experimentální část této bakalářské práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře
vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072
Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano
(ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

OBSAH

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 10 |
| 1 Grafen | 11 |
| 1.1 Struktura..... | 11 |
| 1.2 Elektrické vlastnosti | 12 |
| 1.3 Metody syntézy | 13 |
| 1.3.1 Mechanická exfoliace | 13 |
| 1.3.2 Termální dekompozice karbidu křemíku | 14 |
| 1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze..... | 14 |
| 1.3.4 Epitaxe z molekulárních svazků | 16 |
| 1.3.5 Redukce grafen oxidu | 16 |
| 1.4 Metody charakterizace | 16 |
| 1.4.1 Ramanova spektroskopie | 16 |
| 1.4.2 Dvoubodová metoda měření..... | 18 |
| 1.4.3 Čtyřbodová metoda měření..... | 19 |
| 1.4.4 van der Pauwova metoda | 20 |
| 2 Mikroelektromechanické systémy | 22 |
| 2.1 Nosník v MEMS | 22 |
| 2.1.1 Mechanické vlastnosti mikronosníku | 23 |
| 3 Experimentální část..... | 24 |
| 3.1 Charakterizace GO dvoubodovou metodou měření..... | 24 |
| 3.2 Charakterizace GO Ramanovou spektroskopií | 26 |
| 3.3 Návrh MEMS struktury..... | 28 |
| 3.4 Typ grafenu pro charakterizaci | 29 |
| 3.4.1 Optická mikroskopie..... | 30 |
| 3.4.2 Ramanova spektroskopie | 30 |
| 3.4.3 Charakterizace rGO dvoubodovou metodou měření | 31 |
| 3.5 Výroba MEMS struktury..... | 32 |
| 3.6 2D materiál na vyrobené struktuře | 37 |
| 3.6.1 Vyrobená struktura s rGO..... | 37 |
| 3.6.2 Vyrobená struktura s grafenem..... | 39 |
| 4 Závěr | 43 |
| 5 Literatura..... | 44 |
| Seznam obrázků | 48 |
| Seznam symbolů, veličin a zkratk..... | 50 |

ÚVOD

Grafen, v podobě jakou známe dnes, byl poprvé izolován v roce 2004. Od té doby je téměř neustále zkoumán pro své výjimečné vlastnosti, ať už mechanické, optické nebo elektrické. Historie samotného grafenu však sahá mnohem hlouběji do minulosti, až k objevení obyčejné grafitové tužky. Grafit je totiž složen z vrstev grafenu, které jsou na sebe slabě vázány van der Waalsovými silami. Při psaní tedy dochází k produkci vrstev grafenu [5].

Teoretická část bakalářské práce se věnuje popisu grafenu, jeho struktuře, principu funkce a jeho elektrických vlastností. Dále se tato práce zabývá metodami syntézy grafenu, které přes svůj výrazný pokrok a nepřeborné množství stále zcela nedosáhly takové kvality, aby byl grafen schopen kompletně nahradit křemík při masové produkci polovodičů, jak se při jeho objevu předpovídalo. Dalším problémem při použití grafenu jako polovodiče je jeho nulová šířka zakázaného pásu. Hlavní problém tak nastává při spínání tranzistoru a proto je třeba šířku zakázaného pásu uměle vytvořit [6]. Z tohoto důvodu probíhá výzkum nových 2D materiálů, které mají podobné vlastnosti jako grafen. Zejména však vykazují použitelnou šířku zakázaného pásu. Jedná se například o fosforen, arsenen, antimonen, silicen a germanen [7].

Následně jsou v práci rozebrány metody používané k charakterizaci grafenu. Nejprve se jedná o volt-ampérovou charakterizaci pomocí dvou a čtyřbodového měření, dále je popsána charakterizace pomocí Ramanovy spektroskopie.

V praktické části práce je popsáno vytvoření vzorku s grafen oxidem a redukováným grafen oxidem pomocí pipetového nanášení. Tyto struktury jsou charakterizovány dvoubodovým měřením volt-ampérových charakteristik. Poté je popsán návrh vlastní MEMS struktury v prostředí programu KLayout. Tato struktura slouží pro charakterizaci grafenu a jiných 2D materiálů. V bakalářské práci je zaznamenán též proces výroby této struktury, který probíhal v čistých prostorách CEITEC VUT. Na vyrobené struktuře je pomocí UV litografie vytvářován grafen a je provedena jeho charakterizace.

1 GRAFEN

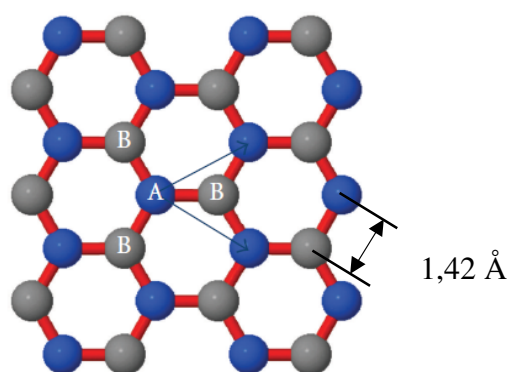
Grafen patří do skupiny 2D materiálů. Vyznačuje se tím, že se skládá z jedné ploché vrstvy atomů uhlíku. Tyto atomy jsou velmi těsně vázány v šestiúhelníkové mřížce, což společně s sp^2 hybridizací zajišťuje stabilitu grafenu. Mezi předmět zájmu však patří nejen jednovrstvý grafen, nýbrž i ten dvouvrstvý a několikavrstvý. Každý z nich vykazuje své specifické vlastnosti. U jednovrstvého a dvouvrstvého grafenu jsou tyto vlastnosti velmi podobné. V obou případech se jedná o polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, s jedním druhem elektronu a jedním druhem díry. U několikavrstvého grafenu (3 až 9 vrstev) se objevují další typy nosičů náboje a dochází k překrytí vodivostního pásu s valenčním [8]. Grafen také může být použit jako základní stavební blok pro další materiály na bázi uhlíku, kterými jsou například fullereny (sféricky uspořádané atomy uhlíku), uhlíkové nanotrubičky (srolovaná vrstva grafenu do válců) a grafit [5, 9]. Ten je složen z alespoň 10 na sobě umístěných vrstev grafenu, které jsou vázány van der Waalsovými silami [10].

1.1 Struktura

Díky své krystalické struktuře má grafen pozoruhodnou strukturu vazeb. Každý atom uhlíku je vzdálen $1,42 \text{ \AA}$ od svých tří sousedících atomů. S každým z nich sdílí jednu σ vazbu. Čtvrtou vazbou pak je π vazba, která je orientována ve směru osy z , tedy mimo rovinu vrstvy atomů. Dochází ke společné hybridizaci π vazeb, a tak dojde ke vzniku π a π^* vazeb. Zejména tyto vazby jsou zodpovědné za mimořádné elektrické vlastnosti grafenu [4].

Základní šestiúhelníkovou mřížku grafenu lze také popsat jako dvě prolínající se mřížky trojúhelníkové (Obr. 1.1). Díky tomuto pohledu byla již v roce 1947 zjištěna podoba energetických pásů pro jednu vrstvu grafitu [11].

Grafen je také schopen částečně samovolné rekonstrukce vzniklých defektů.

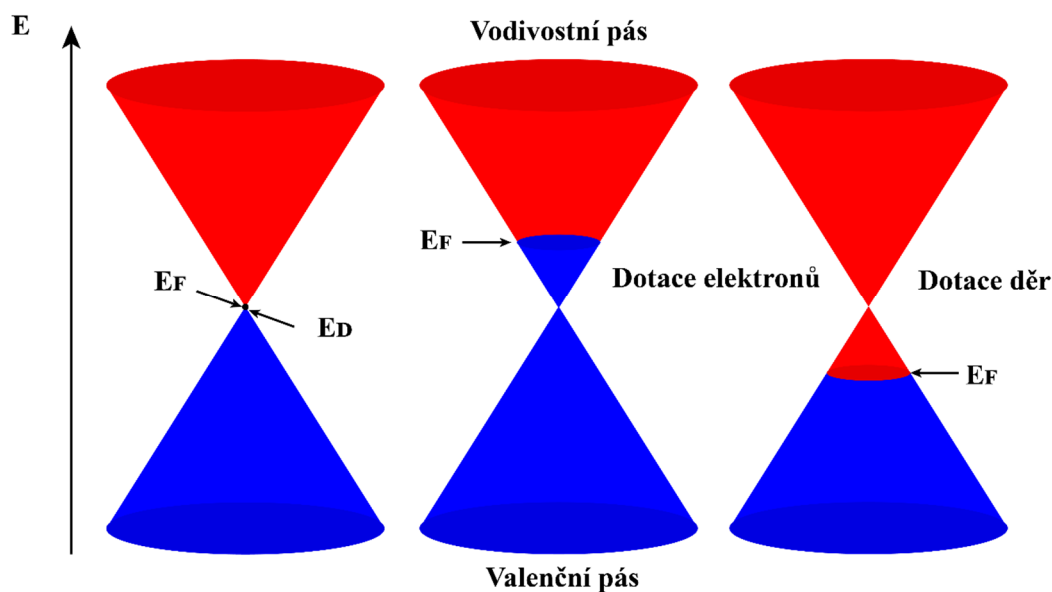


Obr. 1.1: Hlavní šestiúhelníková mřížka a dvě trojúhelníkové podmřížky grafenu [4]

Při vyleptání děr o nano rozměrech pomocí elektronového svazku bylo dokázáno, že po dodání molekul s obsahem uhlíku se formují dokonalé mnohoúhelníkové prstencové struktury a dochází tak k vyplnění těchto děr [12].

1.2 Elektrické vlastnosti

Grafen je polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, vodivostní a valenční pás se tedy přímo potkávají na tzv. Diracových bodech (Obr. 1.2). Tuto šířku lze však za určitých podmínek nastavovat, například pomocí litografie [6]. Diracovými body jsou označeny polohy v prostoru hybnosti, na okraji Brillouinovy zóny. Jsou zde dvě sady těchto bodů, každá z nich obsahuje tři. Tyto sady se označují jako K a K', nejsou mezi sebou ekvivalentní. Pro studium elektrických vlastností grafenu jsou tyto dvě sady hlavním bodem zájmu. Při průchodu nosiče náboje Diracovými body dochází ke změně jeho povahy, z elektronu na díru nebo naopak. Fermiho hladina je vždy uvnitř vodivostního nebo valenčního pásu [4].



Obr. 1.2: Zobrazení pásové struktury grafenu, vodivostní (červeně) a valenční (modře) pásy se potkávají na Diracových bodech (E_D). Na obrázku je též zobrazen posun Fermiho hladiny E_F [13]

Významným elektrickým atributem grafenu je pohyblivost nosičů náboje μ . Ta by měla být pro elektrony i díry téměř identická, při pokojové teplotě pak může přesahovat $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pro kvalitní vzorky grafenu, získané pomocí mechanické exfoliace nebo CVD. Nosiče nábojů se vyskytují v koncentraci n až 10^{13} cm^{-2} [4, 8, 9]. Za standardních podmínek obsahuje grafen defekty a nečistoty a také dochází k interakci se substrátem, na kterém je umístěn. Tyto nedokonalosti následně vznikem prostorových nehomogenit ovlivňují elektrické vlastnosti. Dále se z nich také stávají zdroje srážek, zkracuje se tedy střední volná dráha elektronů [4]. Při eliminaci těchto problémů, například podleptáním substrátu a vytvořením suspendovaného grafenu, byly naměřeny hodnoty pohyblivosti μ až $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pro koncentraci n nižší než $5\cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$. Vodivost suspendovaného grafenu je však na rozdíl od vzorků grafenu na substrátu velmi závislá na teplotě [14]. Při mechanickém ohýbání grafenu dochází k mírnému zhoršení elektrických vlastností, stále jsou však na takové úrovni, kdy je grafen vhodnou volbou pro použití v aplikacích, kdy je ohyb vyžadován. I při ohybu ve velkém úhlu byla

naměřena pohyblivost nosičů náboje $1200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [15]. Míru namáhání, a tedy i změnu elektrické struktury grafenu, lze určit pomocí Ramanovy spektroskopie. Sleduje se zejména pozice a šířka G a 2D vrcholů [16].

1.3 Metody syntézy

Izolovaná monovrstva grafenu byla poprvé získána v roce 2004 metodou mechanické exfoliace. Od té doby jsou vynalézány stále nové metody, které jsou zaměřeny zejména na zvýšení produkovaného množství a tím na větší průmyslové využití. Cílem syntézy je produkce vzorků s velmi vysokou pohyblivostí nosičů náboje a s nízkou hustotou defektů [4]. Srovnání výsledků metod je zobrazeno v Tab. 1-1.

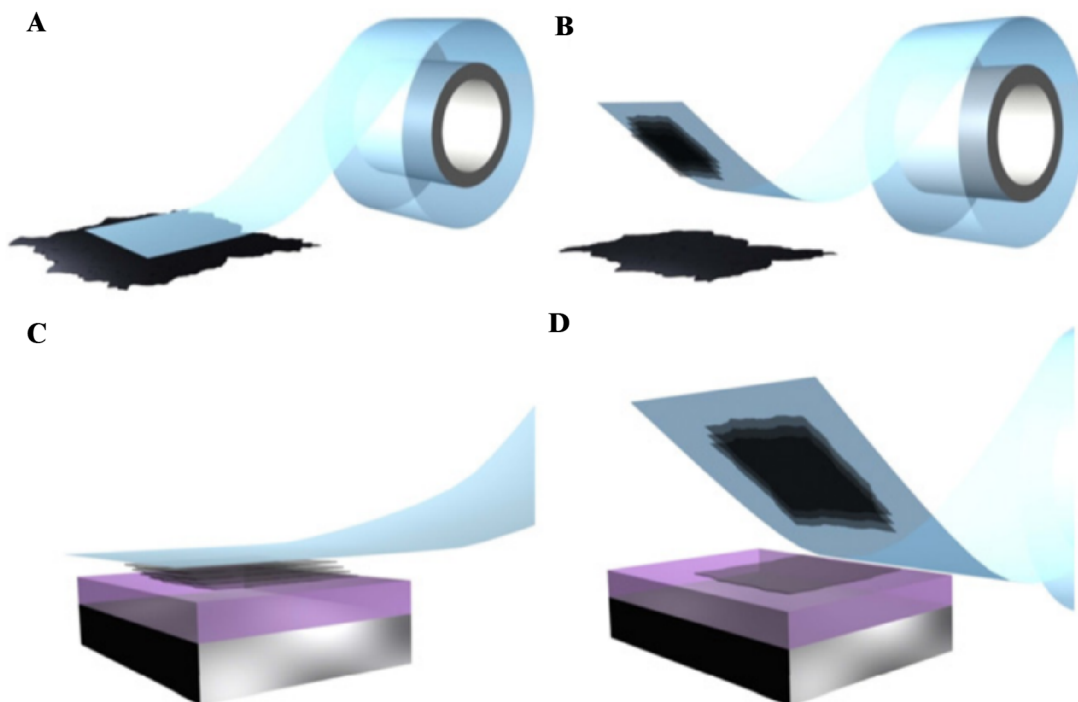
Tab. 1-1: Srovnání metod syntézy z hlediska kvality vrstvy grafenu [4]

| Metoda | Počet vrstev | Největší délka vločky | Pohyblivost μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] |
|----------------------|--------------|-----------------------|---|
| Mechanická exfoliace | 1 až 10 | 1 mm | 15000 |
| Dekompozice SiC | 1 až 4 | 50 μm | 2000 |
| CVD na niklu | 1 až 4 | 1 cm | 3700 |
| CVD na mědi | 1 | 65 cm | 16000 |

1.3.1 Mechanická exfoliace

Tato metoda stále patří mezi nejpoužívanější, protože umožňuje získání vysoce kvalitních vloček grafenu. Její nevýhodou je časová náročnost, nehodí se tedy pro produkci ve větším měřítku. O její vytvoření se zasloužili vědci A. K. Geim a K. Novoselov. Proces exfoliace používá vysoce orientovaný pyrolytický grafit jako prekurzor. Grafit je leptán v kyslíkové plazmě za účelem vytvoření 5 μm hlubokých rovinných plošek. Tyto plošky jsou následně přitlačeny do vrstvy fotorezistu a ten následně prochází tepelným vytvrzením. Opakovaným použitím lepicí pásky pak dochází k odlupování vloček grafenu. Ty se poté uvolní v acetonu ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) a následně zachytí na křemíkovém (Si) waferu s vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2). Zmíněným postupem dokázali Geim a Novoselov vytvořit několikavrstvé i jednovrstvé vločky grafenu o rozměrech až 10 μm [8]. Zjednodušený postup je zobrazen na Obr. 1.3.

Následně bylo zjištěno, že vyrobené několikavrstvé vločky grafenu při pokojové teplotě vykazují balistickou vodivost (střední volná dráha elektronů je delší než rozměr flaku) a μ dosahuje hodnoty až $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pomocí lepicí pásky lze získat větší vločky až do rozměrů 1 mm [17].



Obr. 1.3: Mechanická exfoliace grafenu. (A) Lepicí páska je přitlačena na povrch grafitu. (B) Na pásce je zachyceno několik vrstev grafenu. (C) Páska je přiložena na zvolený substrát. (D) Po odlepení zůstává na substrátu v ideálním případě jedna vrstva grafenu [18]

1.3.2 Termální dekompozice karbidu křemíku

Metoda je založena na zahřívání ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) karbidu křemičitého (SiC) v ultravysokém vakuu (UHV). Zahříváním dochází k sublimaci Si a vytvoření povrchu bohatého na uhlík. Takto je možné vytvořit vrstvy grafenu v měřítku celých waferů, které tedy mají jistý potenciál pro polovodičový průmysl [4].

1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze

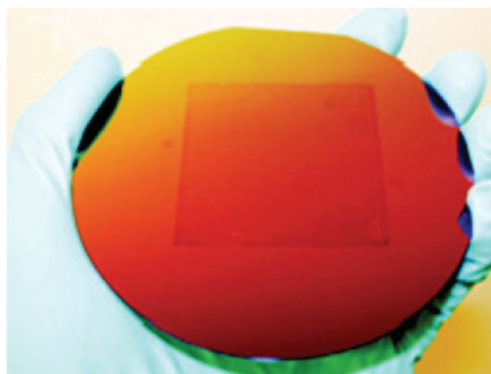
Zde je uhlík dodáván ve formě sloučenin plynu, na rozdíl od termální dekompozice SiC , kde se uhlík vyskytuje již v samotném substrátu. Jako substrát pro růst grafenu se používá kov, který zároveň slouží jako katalyzátor.

Růst na niklu

Jako substrát jsou použity fólie niklu (Ni), které je nejprve třeba žíhat ve vodíkové (H_2) atmosféře. Žíhání má za úkol zbavit fólie nečistot a také zvyšuje uniformitu výsledného grafenu. Poté jsou fólie vystaveny $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ atmosféře po dobu 20 minut, za atmosférického tlaku a teploty $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté dochází k ochlazení fólií různou rychlostí, od $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. V závislosti na této rychlosti pak vzniká výsledný produkt. Grafen vznikne při rychlosti chlazení $\approx 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, pokud je tato rychlost vyšší, vzniká již vrstva grafitu. Pokud je tato rychlost naopak nižší, uhlík se vůbec nedostane na povrch Ni fólie [19].

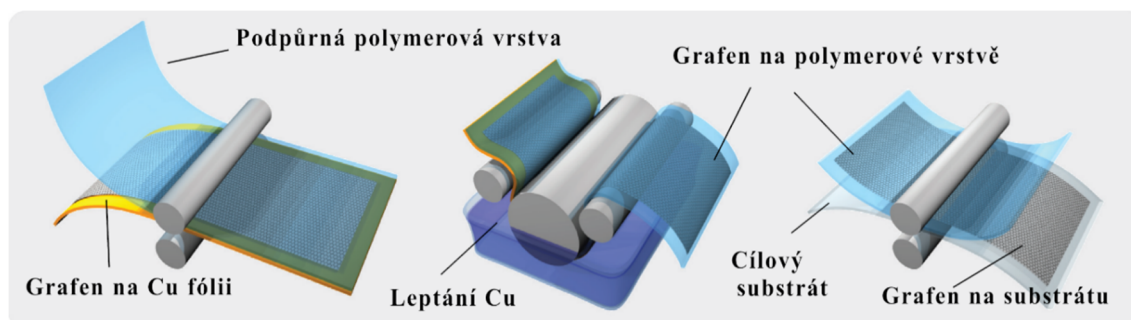
Růst na mědi

Proces je obdobný tomu zmíněnému v předchozím odstavci. Použité 25 μm tenké měděné (Cu) fólie se nejdříve zahřejí na 1000 $^{\circ}\text{C}$ v H_2 atmosféře (tok plynu 2 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), to vše probíhá za nízkého tlaku (5,3 Pa). Poté jsou fólie vystaveny methanu (CH_4) (tok plynu 35 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, tlak 66,7 Pa). Pomocí SEM a Ramanovy spektroskopie bylo následně potvrzeno, že vzniklý produkt je monovrstva grafenu [20]. Obdobným procesem s pozměněnými parametry růstu lze připravit dvouvrstvý grafen. Růst probíhá za teploty 1000 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 minut. To vše za toku (70 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) CH_4 a tlaku 66,7 Pa [3]. Výsledný produkt je na Obr. 1.4.



Obr. 1.4: Dvouvrstvý grafen na Cu, rozměry vrstvy 5x5 cm [3]

Odlišným procesem, zvaným zpracování převíjením substrátu, lze vyrobit vrstvy grafenu o úhlopříčce až 76 cm. Pomocí CVD je vytvořen grafen na mědi, na což se poté přilepí podpůrná polymerová vrstva. Chemickým leptáním se odstraní měď a vrstva grafenu se přenese na polyethylentereftalátový (PET) substrát (Obr. 1.5). U takto vytvořených vrstev byly naměřeny vynikající hodnoty vrstvého odporu, 125 Ω/\square pro jednu vrstvu. Opakováním procesu přenosu byl vytvořen čtyřvrstvý grafen, u něhož byly naměřené hodnoty vrstvého odporu velmi nízké, až 30 Ω/\square . Těmito hodnotami pak je schopen konkurovat komerčně dostupnému oxidu inditého dopovaného cínem (ITO) [1, 4].



Obr. 1.5: Schematické zobrazení zpracování převíjením substrátu [1]

1.3.4 Epitaxe z molekulárních svazků

Základem je zdroj plynu, kterým je v tomto případě ethen (C_2H_4). Pomocí tepelného krakování (teplota $1200\text{ }^{\circ}C$) dochází k rozkladu tohoto plynu a depozici na Ni substrát. Při teplotě $800\text{ }^{\circ}C$ pak dochází k vytvoření vysoce kvalitních velkoplošných vrstev grafenu. Touto metodou je umožněn růst po jednotlivých vrstvách, lze tedy syntetizovat jednu nebo více vrstev grafenu podle potřeby. Počet vyprodukovaných vrstev nezávisí na rychlosti chlazení, což poukazuje na to, že nedochází k absorpci uhlíku do objemu Ni, jako se tomu děje u CVD růstu na Ni. Kvalita dosažených výsledků byla potvrzena pomocí TEM a Ramanovy spektroskopie [21].

1.3.5 Redukce grafen oxidu

Dalším způsobem syntézy grafenu je ultrazvukové působení na grafen oxid (GO) a jeho následná redukce. Kvůli polárním skupinám O a OH vzniklým během procesu oxidace se grafit stává hydrofilním. Toto vede k možnosti provést chemickou exfoliaci v několika rozpouštědlech, a to včetně vody [22]. Kyslíkové skupiny pak lze odstranit redukcí. GO se tedy používá jako prekurzor pro syntézu grafenu, hlavní výhodou pak je hydrofilita jeho jednotlivých vrstev. Roztok GO je vystaven ultrazvuku za účelem vytvoření nanodestiček GO. Následuje depozice roztoku na zvolený substrát, například pomocí rotačního nanášení (spin coating), filtrace anebo pomocí přímého nakapání pipetou. Po sušení následuje tepelná nebo chemická redukce. Tepelná redukce je nákladnější, zejména kvůli nutnosti dosáhnout vysokých teplot ($1000\text{ }^{\circ}C$ až $1500\text{ }^{\circ}C$) [23]. Používanější je tedy chemická redukce, jako redukční činidla pak lze využít hydrazin nebo kyselinu askorbovou. Výsledkem pak je redukovaný grafen oxid. Jeho kvalita je určena použitým procesem redukce [4, 24].

1.4 Metody charakterizace

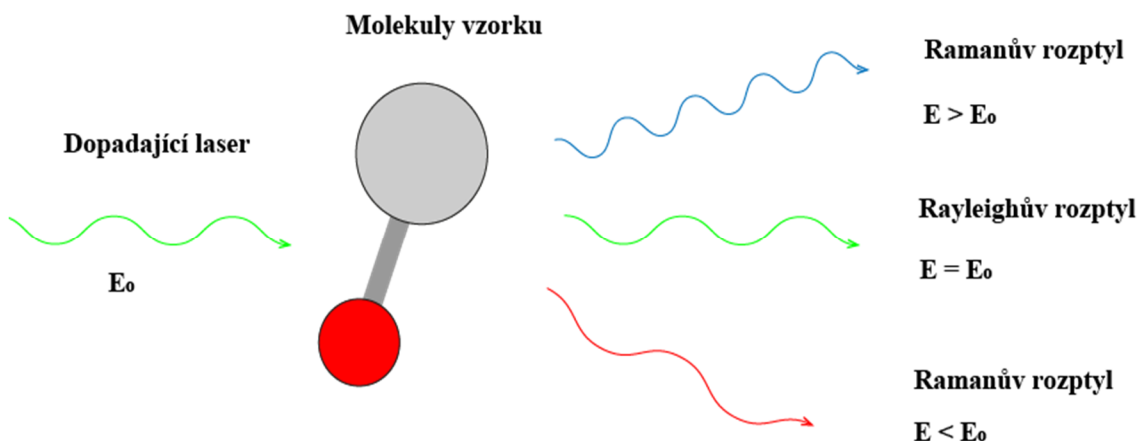
K charakterizaci grafenu lze využít mnoho moderních metod. V této práci bude popsána Ramanova spektroskopie, protože bude v praktické části použita na identifikaci grafenu a GO. Dále bude popsána dvoubodová a čtyřbodová metoda měření volt-ampérových charakteristik.

1.4.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je vibrační spektroskopická technika používaná na získání informací o vibračních stavech molekul i atomů a informací o krystalické struktuře. Využívá zdroj laserového paprsku k osvětlení vzorku. Osvícený vzorek generuje infinitezimální množství Ramanova rozptýleného světla. To je následně detekováno pomocí detektoru a zobrazeno jako Ramanovo spektrum. Jedná se o bezkontaktní a nedestruktivní metodu analýzy. Také není třeba žádná příprava vzorku před samotným měřením. Metoda umožňuje měření organických i neorganických materiálů. Vzorek také může být v plynném, kapalném nebo pevném stavu [2].

Ramanův rozptyl

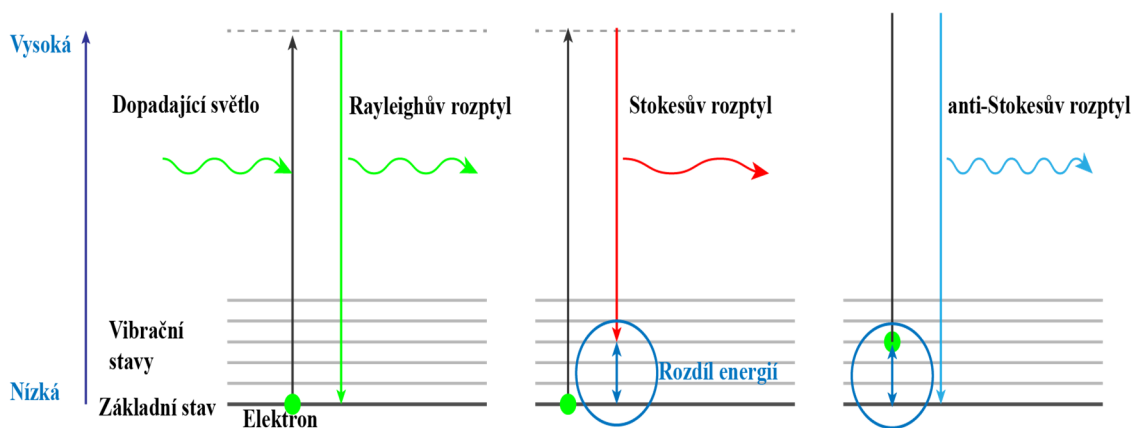
Při dopadu paprsku světla o energii E_0 na vzorek se naprostá většina tohoto paprsku elasticky rozptýlí, což se nazývá Rayleighův rozptyl. Při tomto ději nedochází k žádné změně energie. Velmi malé procento světla (asi 0,000001 %) je však rozptýleno neelasticky, rozptýlené světlo má tedy jinou energii E než světlo dopadající (Obr. 1.6). Tento jev pozoroval poprvé Ch. V. Raman v roce 1928, proto je tento neelastický rozptyl pojmenován po něm [2].



Obr. 1.6: Světlo dopadající na vzorek a jeho následný rozptyl [2]

Dopadající foton interaguje s molekulou a dochází k deformaci elektronového obalu a následné excitaci elektronu do virtuálního stavu. Tento stav není stabilní, proto je foton okamžitě vyzářen jako rozptýlené světlo. Rayleighův rozptyl je takový proces, kdy je elektron v základním stavu excitován a následně vrácen do původního stavu bez změny energie, tedy i bez změny vlnové délky. Ramanův rozptyl se dále dělí na dva typy, anti-Stokesův rozptyl a Stokesův rozptyl [2].

Během Stokesova rozptylu je elektron v základním stavu excitován a poté se již nevrací do původního stavu, nýbrž do stavu vibračního. Energie fotonu je v tomto případě absorbována molekulou vzorku, rozptýlené světlo má tedy nižší energii a delší vlnovou délku než světlo dopadající. Naopak při anti-Stokesovu rozptylu je elektron excitován již z vibračního stavu a poté se vrátí do základního stavu. Energie je v tomto případě dodána



Obr. 1.7: Zobrazení změn energie pro rozptyl světla [2]

rozptýlenému fotonu, rozptýlené světlo má tedy vyšší energii a kratší vlnovou délku než dopadající světlo.

Celý popsany proces je zobrazen na Obr. 1.7. Tyto změny energií pak přímo odpovídají funkční skupině a struktuře molekuly. Za pokojové teploty je počet molekul ve vibračním stavu nižší než počet molekul v základním stavu. Kvůli tomu je více zastoupen Stokesův rozptyl. S růstem teploty však roste i výskyt anti-Stokesova rozptylu, poměr těchto dvou lze tedy využít pro měření teploty vzorku [2, 25].

Ramanovo spektrum

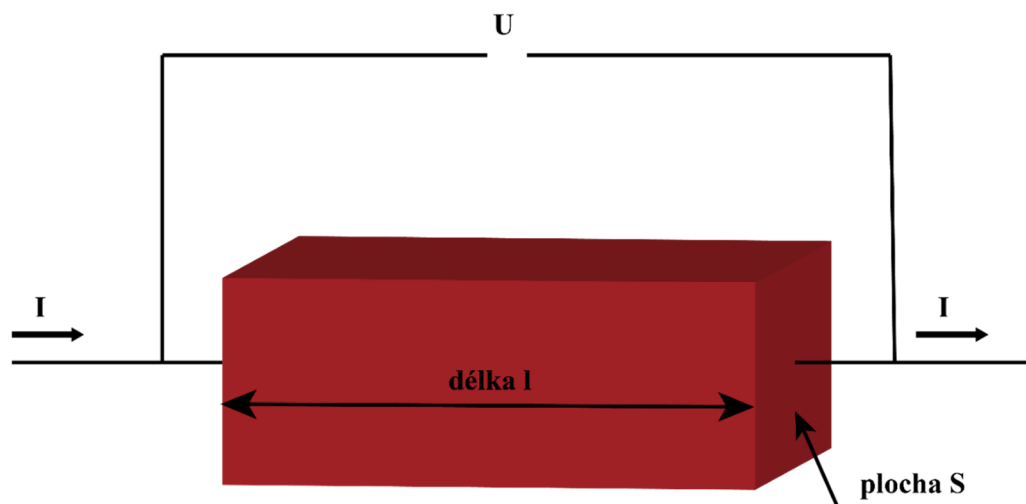
Vyjadřuje se v podobě grafu, kde na ose y je intenzita rozptýleného světla a na ose x je Ramanův posuv (vlnové číslo) v cm^{-1} . Vlnové číslo je reciproční k vlnové délce, kterou bývá standardně světlo charakterizováno. Vlnové číslo se používá kvůli své lineární závislosti na energii. Jeho použití také zbavuje spektrum závislosti na vlnové délce zdrojového laseru. Například charakteristický Ramanův vrchol Si se tak objeví vždy na 520 cm^{-1} , nezávisle na vlnové délce použitého laseru. Finální spektrum tvoří sada vrcholů, ze kterých lze vyčíst informace o zkoumaném materiálu. Pozice vrcholu udává molekulární strukturu, jeho šířka pak indikuje míru krystalizace. Z posuvu vrcholu vůči základní pozici lze vyčíst namáhání materiálu [2].

1.4.2 Dvoubodová metoda měření

Tato metoda je vhodná zejména pro měření odporů o vyšších hodnotách (stovky Ω a více). Dochází zde k úbytku napětí na odporech hrotů a zároveň na odporech přechodů mezi hroty a měřeným materiálem. Proto je touto metodou možné přesně měřit pouze odpory o takové velikosti, pro kterou jsou hodnoty odporů vodičů a kontaktů zanedbatelně malé. Rezistivita ρ měřeného vzorku se vypočítá podle rovnice [26]:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{l} \quad (1)$$

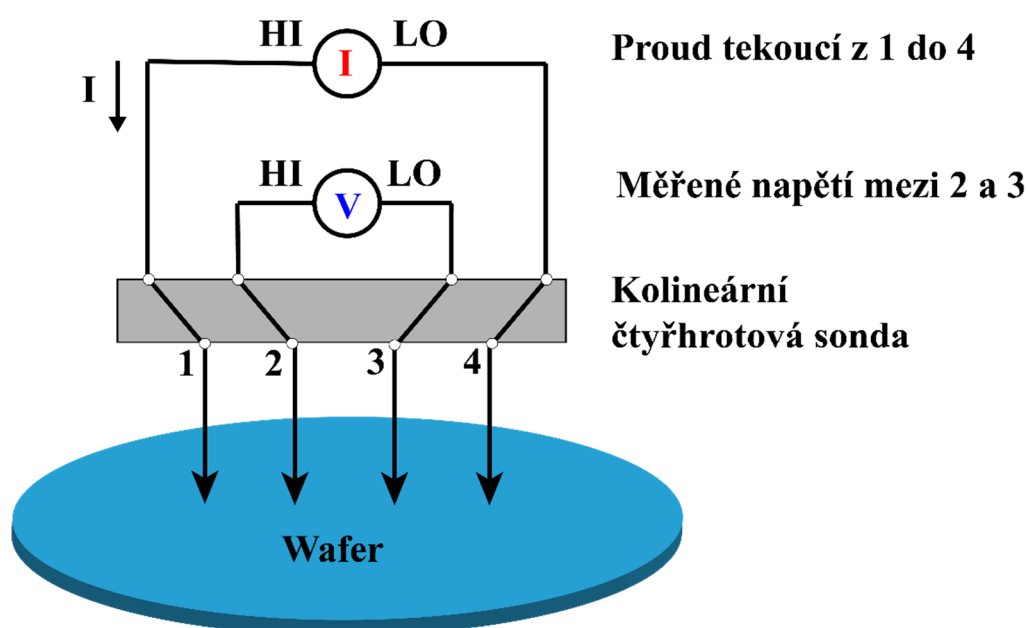
kde U je rozdíl potenciálů naměřený mezi dvěma hroty, I je proud procházející vzorkem, S je plocha řezu vzorkem a l je délka vzorku. Schématický náčrt této metody je na Obr. 1.8.



Obr. 1.8: Měření ρ dvoubodovou metodou

1.4.3 Čtyřbodová metoda měření

Jedná se o nejpoužívanější metodu pro měření odporů malých velikostí (menší než $10\ \Omega$). Základem této metody jsou dvě dvojice hrotů. Vnější dvojicí je dodáván proud pomocí proudového zdroje a vnitřní dvojicí je poté měřen rozdíl napětí (Obr. 1.9). Cílem je určení odporu měřeného materiálu. Ve srovnání s dvoubodovou metodou zde dochází ke kompenzaci úbytku napětí na odporech hrotů a přechodových odporech kontaktů, což by jinak způsobovalo značnou chybu měření, zejména pak pro odpory malých hodnot. Hrot může být umístěn na pružném zavěšení, a to kvůli minimalizaci poškození měřeného vzorku. Tuto metodu měření lze využít pro různé aplikace, například měření na čípech, napařených vrstvách a tlustovrstvých strukturách. Při měření rezistivity na dotovaných polovodičových strukturách lze získat informace o koncentraci a pohyblivosti aktivních nosičů náboje [27].



Obr. 1.9: Měření ρ čtyřbodovou metodou na waferu [28]

Vrstvový odpor R_s měřeného materiálu se získá pomocí rovnice [29]:

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cong 4,5324 \cdot \frac{U}{I} \quad (2)$$

kde I je proud procházející venkovní dvojicí hrotů a U je úbytek napětí měřený na vnitřní dvojici hrotů. Tento vztah je však teoreticky platný pouze pro nekonečnou vrstvu. Při umístění hrotů blízko hranice vzorku je třeba vzít v potaz několik korekčních faktorů. Tyto faktory jsou dány zejména rozmístěním hrotů a geometrií vzorku [29]. Po zahrnutí těchto faktorů se tedy vrstevný odpor vypočítá podle rovnice [28]:

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \cdot k \cong 4,5324 \cdot \frac{U}{I} \cdot k_c \quad (3)$$

kde k je souhrn korekčních faktorů.

Prvním korekčním faktorem je korekce tloušťky. Tento faktor je různý pro umístění měřeného vzorku na vodivém nebo nevodivém substrátu. Dalším faktorem je korekce pro plošný rozměr. Jeho hodnota určuje, jaká část celkového proudu je ve čtverci mezi proudovými hroty sondy a odpovídá tak měřenému napětí. Pokud je rozměr strany vzorku asi 40krát větší než vzdálenost mezi hroty, lze tuto korekci zanedbat. Posledním korekčním faktorem pak je korekce pro umístění hrotů u hranice vzorku [30].

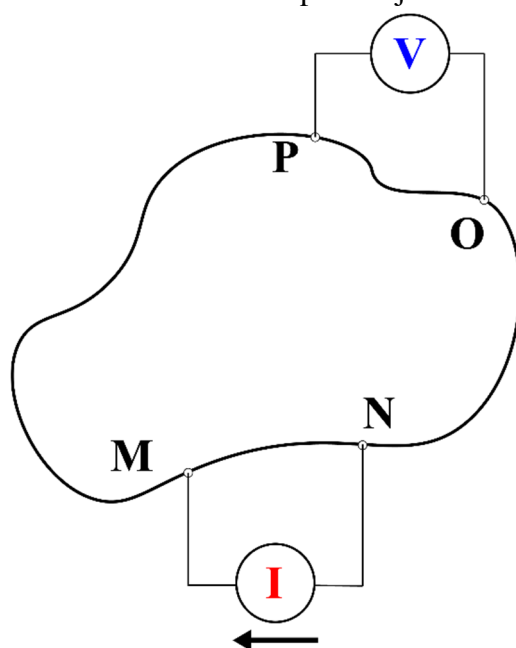
1.4.4 van der Pauwova metoda

Jedná se o často používanou metodu pro měření ρ tenkých vrstev. Jako kontakty používá čtyři body s libovolným umístěním na okraji vzorku. Výhodou této metody je eliminace chyb měření způsobených odporem kontaktů. Další výhodou pak je použitelnost pro vzorek jakéhokoliv tvaru [31]. Pro stanovení přesných výsledků je třeba splnit několik podmínek [32]:

- 1) Kontakty jsou umístěny po obvodu vzorku.
- 2) Plocha kontaktů je dostatečně malá.
- 3) Tloušťka vzorku je homogenní po celé ploše.
- 4) Povrch vzorku není mechanicky narušen.

V praxi lze relativně bez problémů dosáhnout podmínek 3 a 4. Podmínka 1 je však obtížně realizovatelná. Při umístění kontaktu o malé ploše přesně na okraj vzorku je velmi těžké zajistit mechanickou stabilitu tohoto kontaktu. Dále při použití Si/SiO₂ substrátu hrozí po umístění kontaktu na okraj nebezpečí zkratu. Proto se kontakty umísťují ve vhodné vzdálenosti od okraje vzorku a do výsledného výpočtu je nutno zahrnout korekční faktory [31].

Máme tedy vzorek (Obr. 1.10) o libovolném tvaru. Čtyři malé kontakty pojmenované M, N, O a P umístíme libovolně po okraji vzorku.



Obr. 1.10: Plošný vzorek libovolného tvaru, na obvodu má čtyři kontakty M, N, O a P [32]

Aplikujeme proud I_{MN} mezi kontakty M a N. Poté měříme rozdíl potenciálů mezi kontakty P a O, tedy napětí U_{PO} . Z těchto hodnot pak definujeme [32]:

$$R_{MN,OP} = \frac{U_{PO}}{I_{MN}}. \quad (4)$$

Analogicky pak:

$$R_{NO,PM} = \frac{U_{MP}}{I_{NO}}. \quad (5)$$

Dále pracujeme s předpokladem, že mezi odpory $R_{MN,OP}$ a $R_{NO,PM}$ existuje vztah [32]:

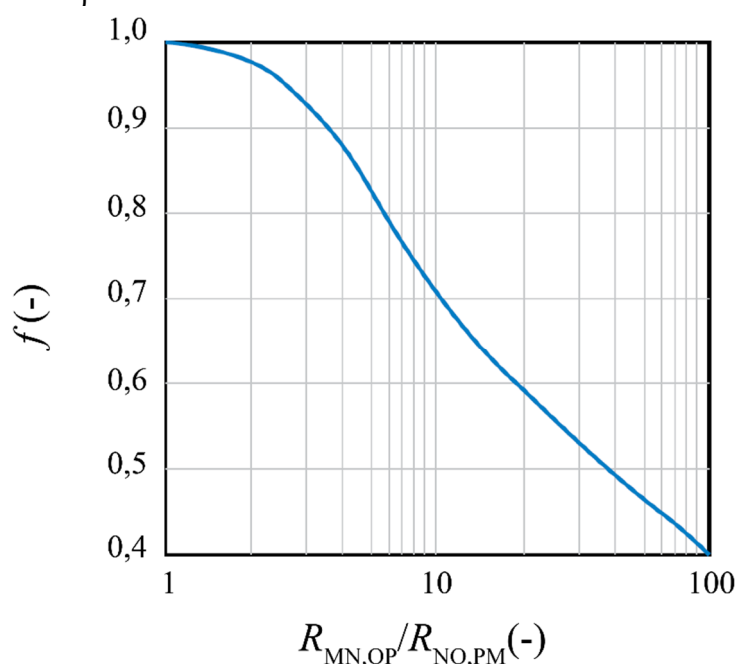
$$e^{\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{MN,OP}\right)} + e^{\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} R_{NO,PM}\right)} = 1 \quad (6)$$

kde d je tloušťka vzorku a ρ je rezistivita materiálu. Pokud tedy známe tloušťku a hodnoty odporů $R_{MN,OP}$ a $R_{NO,PM}$, tak je jedinou neznámou v této rovnici právě ρ .

Řešením rovnice (6) získáme vztah [32]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \cdot f \quad (7)$$

kde f je faktor vyjádřený funkcí jako závislost na poměru $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$. Z průběhu (Obr. 1.11) této funkce odečteme hodnotu f a následně dosadíme do rovnice (7). Tím získáme výslednou rezistivitu ρ .



Obr. 1.11: Graf zobrazující závislost faktoru f na poměru naměřených odporů [28]

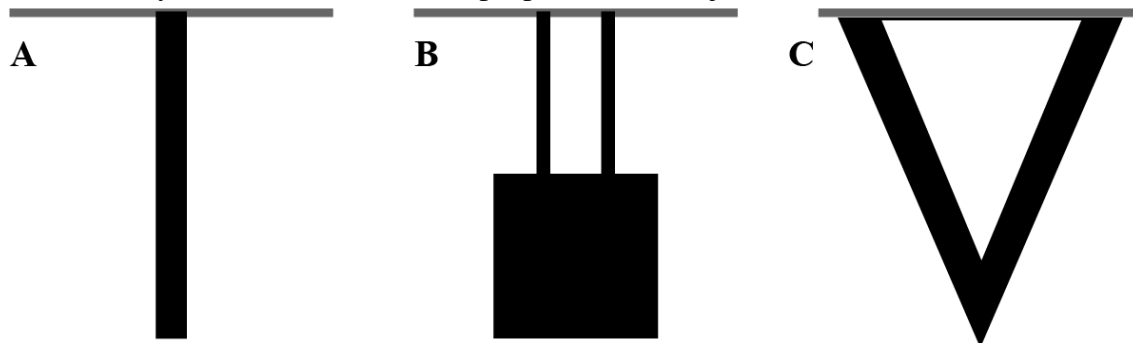
2 MIKROELEKTROMECHANICKÉ SYSTÉMY

Mikroelektromechanické systémy (MEMS) jsou zařízení velmi malých rozměrů (jednotky μm až mm), která jsou složena z elektronické i mechanické části. Jsou vyráběny pomocí procesů známých pro výrobu integrovaných obvodů. Elektronická část bývá typicky vytvářena pomocí CMOS nebo BiCMOS technologií, zatímco mechanická část je tvarována pomocí povrchového a objemového mikroobrábění. Tímto se rozumí selektivní leptání, kdy dochází k odstranění vybraných částí základního materiálu, nejčastěji křemíku. MEMS je obecně složeno z mikromechanických a mikroelektronických struktur, které tvoří mikrosenzory a mikroaktuátory. Všechny části musí být integrovány na jednom čipu. Mikrosenzory detekují změny v prostředí pomocí měření mechanických, tepelných, chemických nebo elektromagnetických jevů. Mikroelektronická část zařízení vyhodnocuje detekované údaje a může dát pokyn mikroaktuátoru k provedení určité akce [33].

MEMS lze nalézt v automobilovém průmyslu, lékařství, vojenských aplikacích a spotřební elektronice. MEMS může sloužit například jako akcelerometr v airbagovém senzoru, inkoustová tisková hlava, zápisová nebo čtecí hlava pro pevný disk v počítači, mikroventil v mikrofluidice, senzor krevního tlaku a další nepřeberné množství senzorů [34].

2.1 Nosník v MEMS

Mikronosníky se používají pro snímání fyzikálních, chemických a biologických veličin pomocí detekce změn v ohybu nosníku (statický režim) nebo změny rezonanční frekvence (dynamický režim). Detailněji bude popsán pouze statický režim, neboť bude využíván v praktické části práce. Mikronosníky lze také využít v aplikacích pro medicínu, například pro monitorování nemocí, bodových mutací a hladiny glukózy v krvi. Mezi výhody těchto MEMS senzorů oproti konvenčně používaným senzorům patří vyšší citlivost, nízká cena, rychlá odezva a jednoduchost procedury měření [35]. Zjednodušený náčrt různých druhů mikronosníků při pohledu shora je na Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Různé druhy mikronosníků (A) Obdélníkový (B) Čtvercový (C) Trojúhelníkový [35]

Mikronosníky lze vyrábět z několika materiálů. Mezi nejpoužívanější patří Si (mono- i polykrystalický), oxid křemičitý (SiO_2), nitrid křemičitý (Si_3N_4) a polymery. Výběr materiálů a fyzické rozměry mikronosníku závisí na konkrétní aplikaci.

2.1.1 Mechanické vlastnosti mikronosníku

Mezi základní parametry mikronosníku (Obr. 2.2) patří konstanta pružnosti a rezonanční frekvence. Pro pružinovou konstantu platí Hookův zákon:

$$F = -k \cdot z \quad (8)$$

kde F je síla působící na nosník, z je výsledný ohyb a k_c je konstanta pružnosti. Z ní lze následně získat tuhost nosníku. Pro obdélníkový nosník o délce l můžeme napsat vztah [35]:

$$k_c = \frac{3 \cdot E \cdot I_M}{l^3} \quad (9)$$

kde E je Youngův modul pružnosti a I_M je moment setrvačnosti. Typická hodnota konstanty pružnosti pro mikronosník se pohybuje mezi $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ a $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Resonanční frekvence pro jednoduchý obdélníkový nosník může být vyjádřena jako [35]:

$$f = \frac{0,162 \cdot \sqrt{E} \cdot h^3 \cdot w}{\sqrt{\rho} \cdot l^2} \quad (10)$$

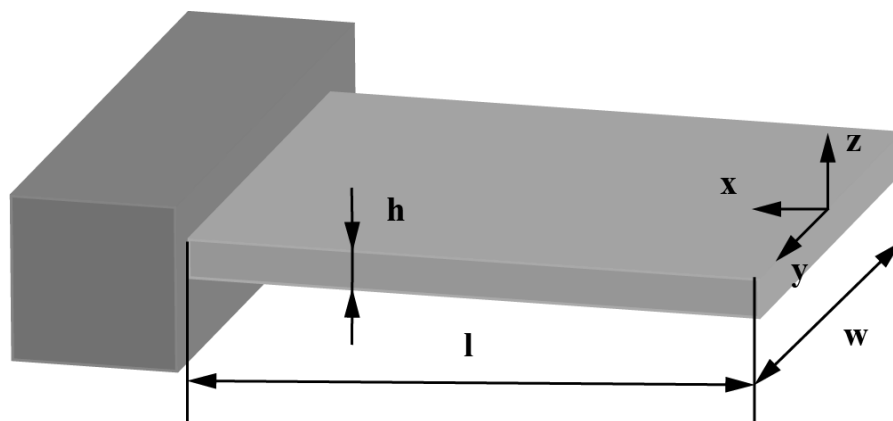
kde ρ je hustota hmoty, h a w značí výšku a šířku nosníku. Moment setrvačnosti pro obdélníkový nosník lze napsat jako [35]:

$$I = \frac{w \cdot h^3}{12} \quad (11)$$

Pro rezonanční frekvenci lze dále napsat zjednodušený vztah [35]:

$$f = \frac{0,32 \cdot \sqrt{k}}{\sqrt{m}} \quad (12)$$

kde m je hmotnost nosníku.



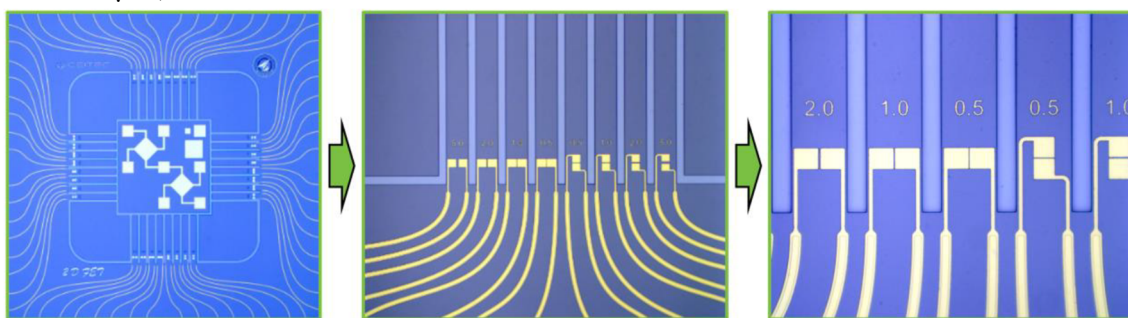
Obr. 2.2: Schematický náčrtek nosníku

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci semestrálního projektu bylo provedeno pouze měření volt-ampérových charakteristik dvoubodovou metodou. Jako dočasná alternativa ke grafenu byl použit GO, který byl žíhán za účelem dosažení kvalitního elektrického kontaktu na rozhraní elektroda/GO. Tyto vzorky byly též analyzovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Dále byla v programu KLayout [36] navržena vlastní struktura, která bude později v rámci bakalářské práce vyrobena a na níž bude probíhat samotná charakterizace grafenu.

3.1 Charakterizace GO dvoubodovou metodou měření

Pro první měření volt-ampérových charakteristik dvoubodovou metodou byla zvolena již vyrobená 2D FET struktura (Obr. 3.1). Hlavní částí této struktury byly zejména rovinné elektrody určené pro charakterizaci 2D materiálu, v tomto případě tedy GO. Jako substrát pro tyto elektrody byl použit Si wafer s 50 nm vrstvou SiO_2 vytvořenou mokrou tepelnou oxidací. Samotné elektrody pak byly vytvořeny pomocí nikl – chromu (NiCr) a zlata (Au). Mezi jednotlivými elektrodami pak byly během procesu výroby utvořeny mezery (od 0,5 do 5 μm).

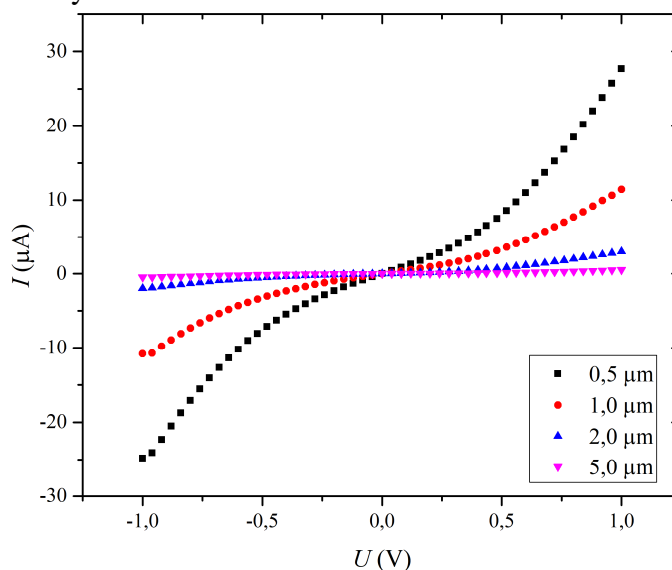


Obr. 3.1: Vyrobená struktura pro charakterizaci 2D materiálu [37]

Následně byl připraven roztok GO naředěním v poměru 1:10 s deionizovanou vodou. Pomocí pipety byl roztok nakapán na střed struktury popsané v odstavci výše. Poté byly vzorky umístěny do sušičky. Sušení začínalo při pokojové teplotě, aby nedošlo k popraskání GO. Následně byla teplota zvyšována až na $\approx 60\text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí růstu $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Celý proces sušení trval ≈ 15 minut. Po přesunu vzorků do vakuové pece bylo zahájeno žíhání při tlaku $\approx 4\cdot 10^{-4}$ Pa. To probíhalo za teploty $\approx 120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 hodin. Cílem žíhání byla desorpce vody a OH skupin [38] a zlepšení elektrického kontaktu mezi GO a elektrodami. Při testovacím měření hned po sušení byl totiž zjištěn nelineární odpor v měřeném rozsahu, který byl způsobený špatným elektrickým kontaktem. V ideálním případě by žíhání probíhalo při vyšší teplotě, v našem případě by však při teplotách nad $150\text{ }^\circ\text{C}$ hrozilo poškození vrstvy zlata, které by znemožnilo následné kontaktování pomocí wire bonding.

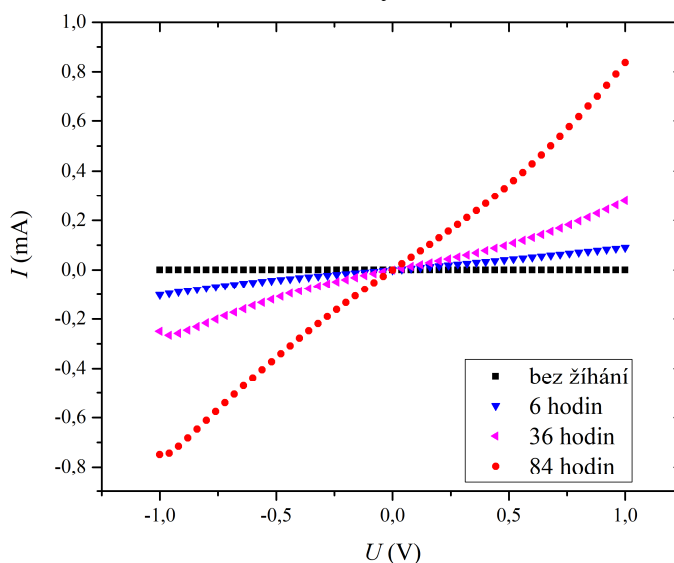
Po dokončení žíhání byla na řadě elektrická charakterizace GO dvoubodovou metodou na hrotovém zařízení Cascade M150 a laboratorním zdroji Keithley typ 2401. Jeden hrot stanice byl vždy umístěn na společnou elektrodu, druhý pak vždy na odpovídající měřenou elektrodu. Na zdroji bylo automaticky nastavováno napětí U v rozsahu od -1 V do $+1\text{ V}$. Tento zdroj byl připojen k počítači pomocí rozhraní GPIB

a byl ovládán programem I–V Software [39]. Měřenou veličinou pak byl protékající proud I . Na Obr. 3.2 lze vidět změnu volt-ampérových charakteristik v závislosti na vzdálenosti elektrod. Samotné charakteristiky mají v tomto případě nelineární průběh, což ukazuje na Schottkyho kontakt mezi GO a Au elektrodami.



Obr. 3.2: Volt-ampérové charakteristiky pro různé mezery mezi elektrodami

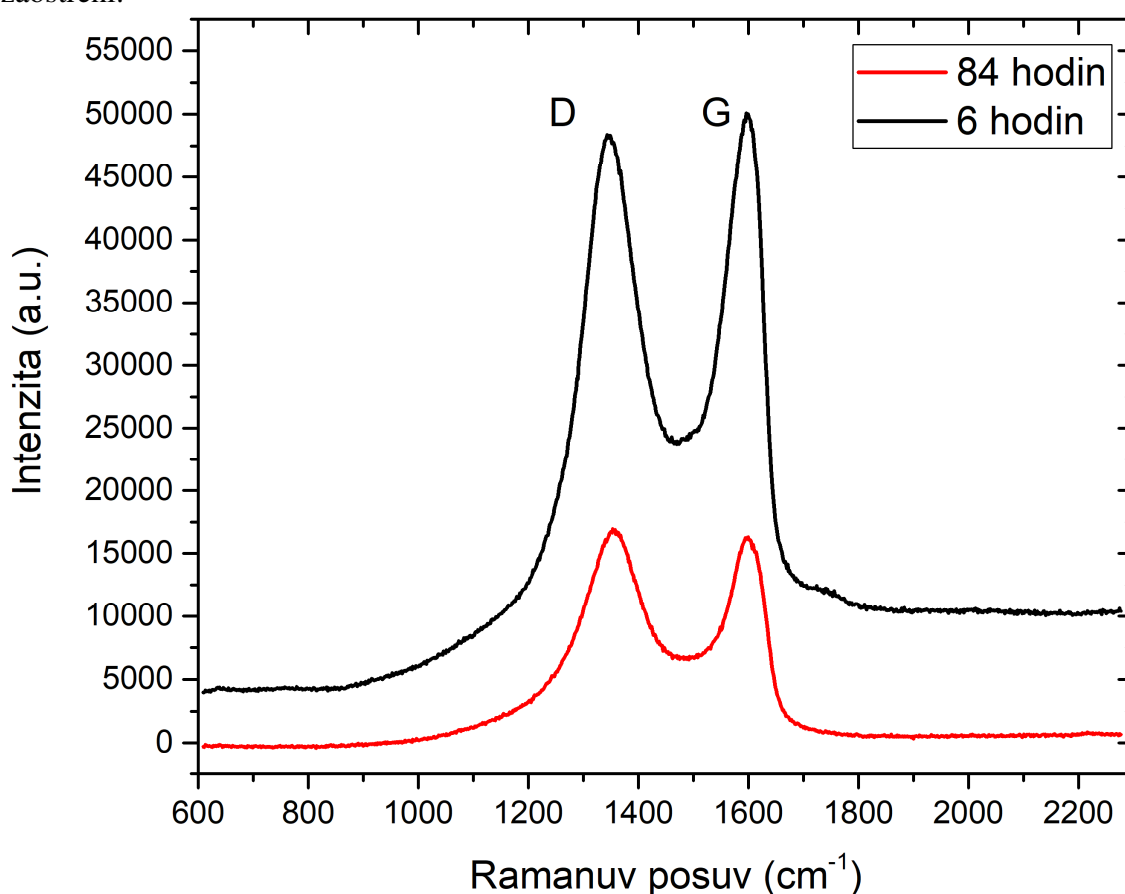
Za účelem desorpce vody a OH skupin a tím zlepšení elektrického kontaktu byl vzorek dále žíhán ve vakuové peci při tlaku $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ Pa a za teploty ≈ 120 °C. Žíhání probíhalo v několika časových cyklech a po každém proběhlo měření volt-ampérových charakteristik. Kvůli vyloučení špatného kontaktu hrotu s elektrodou proběhlo každé měření třikrát. Na Obr. 3.3 lze vidět změnu volt-ampérových charakteristik při stoupajícím čase žíhání. Je vidět, že značně roste velikost proudu, tedy že se snižuje vrstevný odpor grafen oxidu. Dále je také patrná linearita průběhů, tedy že dochází ke změně Schottkyho kontaktu na kontakt ohmický.



Obr. 3.3: Volt-ampérové charakteristiky pro stoupající čas žíhání pro 0,5 μm vzdálené elektrody

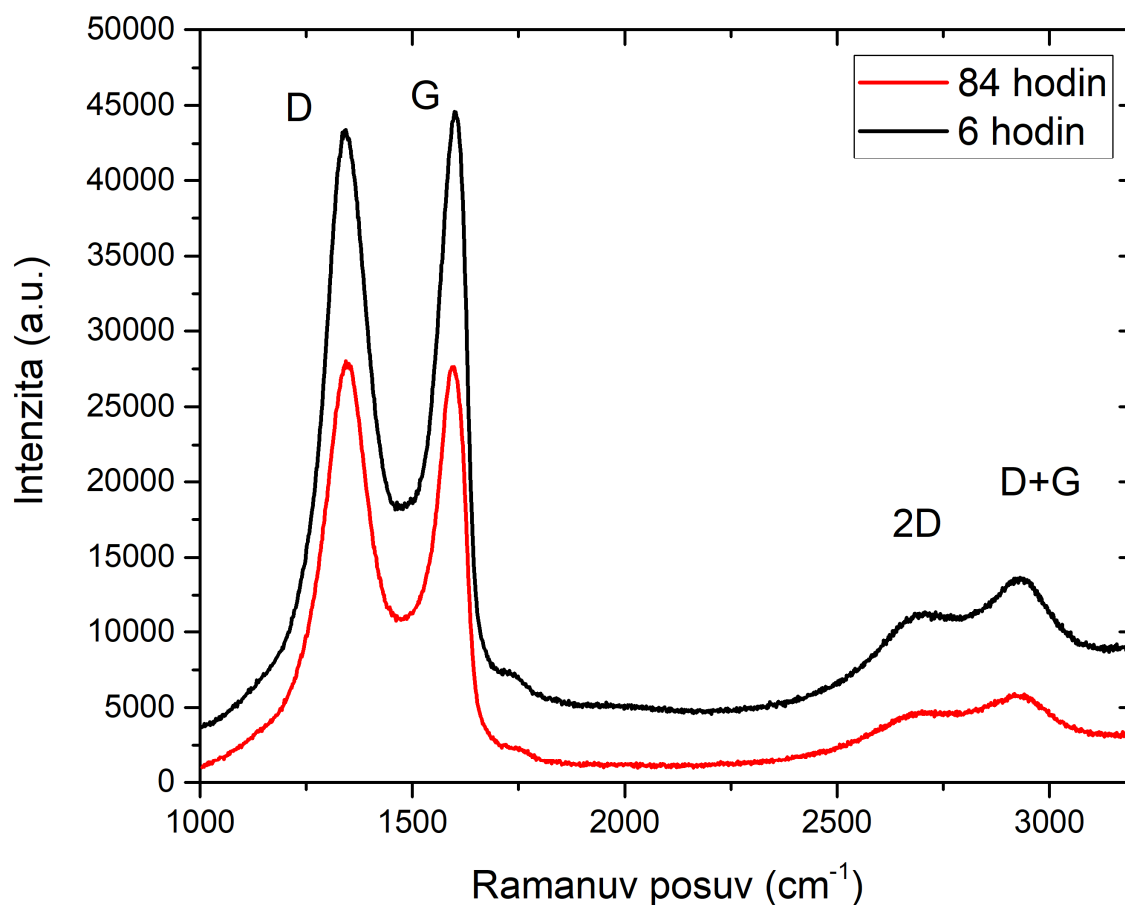
3.2 Charakterizace GO Ramanovou spektroskopií

Žíhané vzorky byly dále charakterizovány pomocí Ramanova mikrospektrometru od firmy Renishaw, řízeného programem WiRe [40]. Tento přístroj používal zelený laser o vlnové délce 532 nm. Před začátkem měření bylo třeba provést kalibraci přístroje, s použitím čistého vzorku Si waferu. Následovalo nastavení parametrů pro samotné měření. Pro první měření (Obr. 3.4) byl zvolen statický režim se středem Ramanova posuvu 1500 cm^{-1} . Výkon laserového svazku bylo nutno nastavit na hodnotu 2 mW, při vyšších hodnotách již docházelo k poškození vzorku. Na některých částech vzorků bylo třeba výkon snížit na 1 mW kvůli saturaci měřených vrcholů, a tedy zkreslení výsledků měření. Tato hodnota výkonu se však již ukázala jako hraniční, neboť při nižších hodnotách již nebylo možné pozorovat stopu laserového svazku, a tedy provést jeho zaostření.



Obr. 3.4: Naměřená Ramanova spektra pro dva časy žíhání, statický režim snímání spektra, korekce pozadí provedena

Pro další měření pak byl zvolen prodloužený režim (extended), který nabídne větší rozsah (v oblasti Ramanova posuvu) získaného spektra (Obr. 3.5), ale měření je časově více náročné. Ostatní parametry měření zůstávají nezměněny.

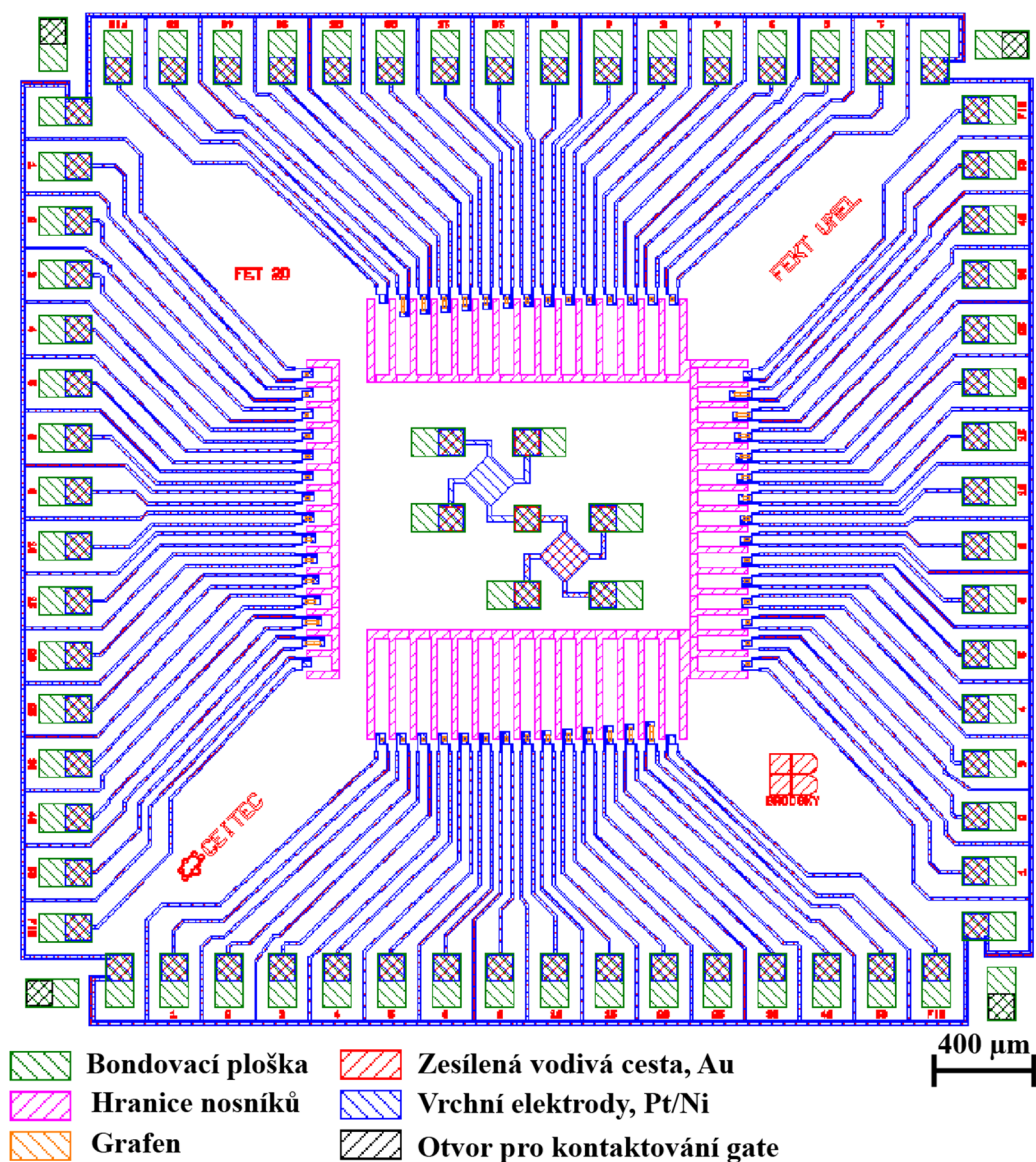


Obr. 3.5: Naměřená Ramanova spektra pro dva časy žíhání, prodloužený (extended) režim snímání spektra, korekce pozadí provedena

Vzhledem k nízkým teplotám žíhání nelze říci, že by došlo k redukci GO. Změna intenzity v naměřených spektrech je tedy s největší pravděpodobností zapříčiněna pouze měřením na dvou odlišných místech při opakovaném měření. Při srovnání naměřených spekter s literaturou [41-43] je patrné, že se skutečně jedná o grafen oxid.

3.3 Návrh MEMS struktury

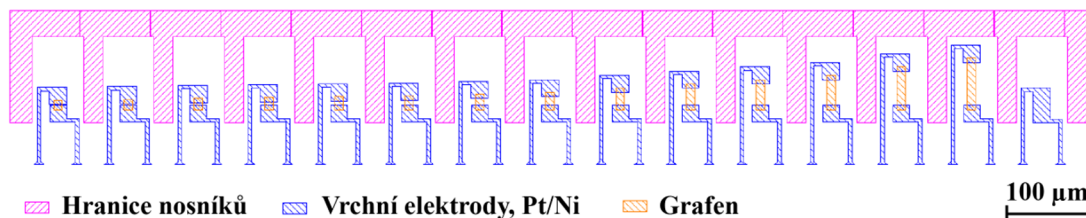
Návrh vlastní struktury probíhal v prostředí programu KLayout. Struktura o rozměrech (4×4) mm bude vyrobena na 4palcovém Si waferu, který bude poté pilou rozřezán na čipy o rozměrech (6×6) mm. Tato rezerva vzdálenosti struktury od kraje čipu je vhodná pro bezproblémové rozdělení jednotlivých čipů na celém waferu, tak aby nemohlo dojít k porušení vodičů na okraji motivu. Jednotlivé čipy budou poté umístěny do pouzdra leadless chip carrier s 68 vývody (LCC68). Na Obr. 3.6 je znázorněn návrh struktury skládající se z celkem šesti vrstev.



Obr. 3.6: Výsledný návrh struktury pro charakterizaci 2D materiálů

Hlavní částí struktury jsou nosníky (Obr. 3.7), na kterých jsou umístěny elektrody. Vzdálenost mezi těmito elektrodami postupně roste od $1 \mu\text{m}$ do $50 \mu\text{m}$. Každý čip obsahuje čtyři sady nosníků o odlišných délkách ($100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ a $400 \mu\text{m}$). Umístění elektrod na nosnících je provedeno ve třech verzích, z nichž základní má hranu spodní elektrody umístěnou přesně na ose ohybu nosníku. V dalších dvou verzích je pak

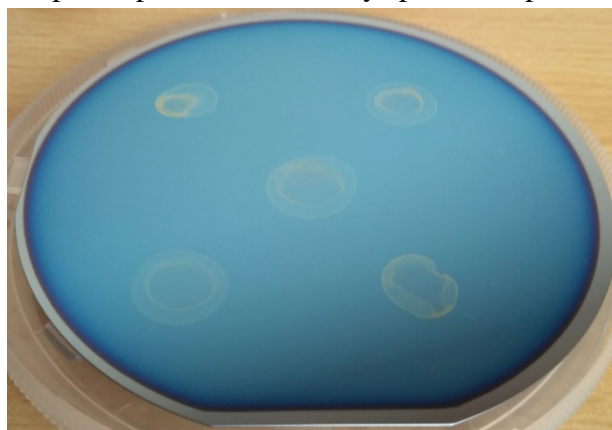
tato hrana posunuta o 10 nebo 20 μm směrem ke konci nosníku. Jednotlivé masky jsou připraveny tak, že při výrobě bude umožněna jejich záměna s cílem vyrobit dvě odlišné verze finálních struktur. První verze bude mít grafen na elektrodách, v druhé verzi pak bude nejdříve litograficky vytvořen grafen a až na něm budou vytvořeny elektrody pomocí techniky lift off.



Obr. 3.7: Detail návrhu nosníků s elektrodami pro elektrickou charakterizaci grafenu vytvarovaného pomocí UV litografie

3.4 Typ grafenu pro charakterizaci

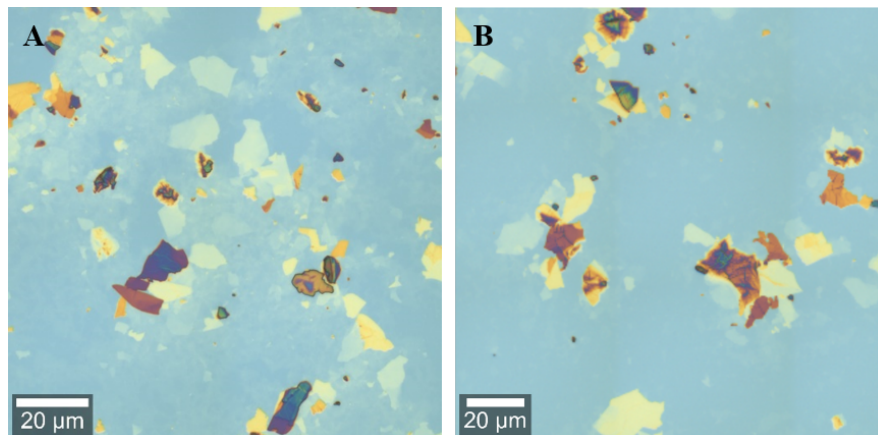
Pro měření VA charakteristik byl v rámci semestrálního projektu použit GO. Ten má však v porovnání s ideálním grafenem horší vlastnosti. Proto byl pro další měření používán redukovaný GO (rGO), který bývá často označován jako grafen. Konkrétně se jednalo o rGO připravený Tourovou metodou [44], který byl dispergován ve vodě. Pro pipetové nanášení bylo nejdříve nutno zjistit ideální poměr ředění tohoto roztoku. Láhev s disperzí byla nejdříve protřepána a poté na 5 minut umístěna do ultrazvukové lázně za účelem rozptýlení vzniklého sedimentu. Následně byla disperze naředěna deionizovanou vodou v poměrech 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 a 1:10. Z těchto roztoků se pipetou nanasly kapky na připravený Si wafer, na kterém byla pomocí chemické depozice z plynné fáze podporované plazmatem (PECVD) vytvořena ≈ 150 nm tlustá vrstva SiO_2 . Poté byl wafer umístěn do sušičky. Sušení začínalo při pokojové teplotě, aby nedošlo k popraskání rGO. Následně byla teplota zvyšována až na ≈ 60 $^{\circ}\text{C}$ s rychlostí růstu $5\text{--}10$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Celý proces sušení trval ≈ 15 minut. Po skončení byl vzorek (Obr. 3.8) připraven pro analýzu pod optickým mikroskopem s pomocí Ramanovy spektroskopie.



Obr. 3.8: Nanesený rGO na Si waferu s SiO_2 pomocí pipetového nanášení

3.4.1 Optická mikroskopie

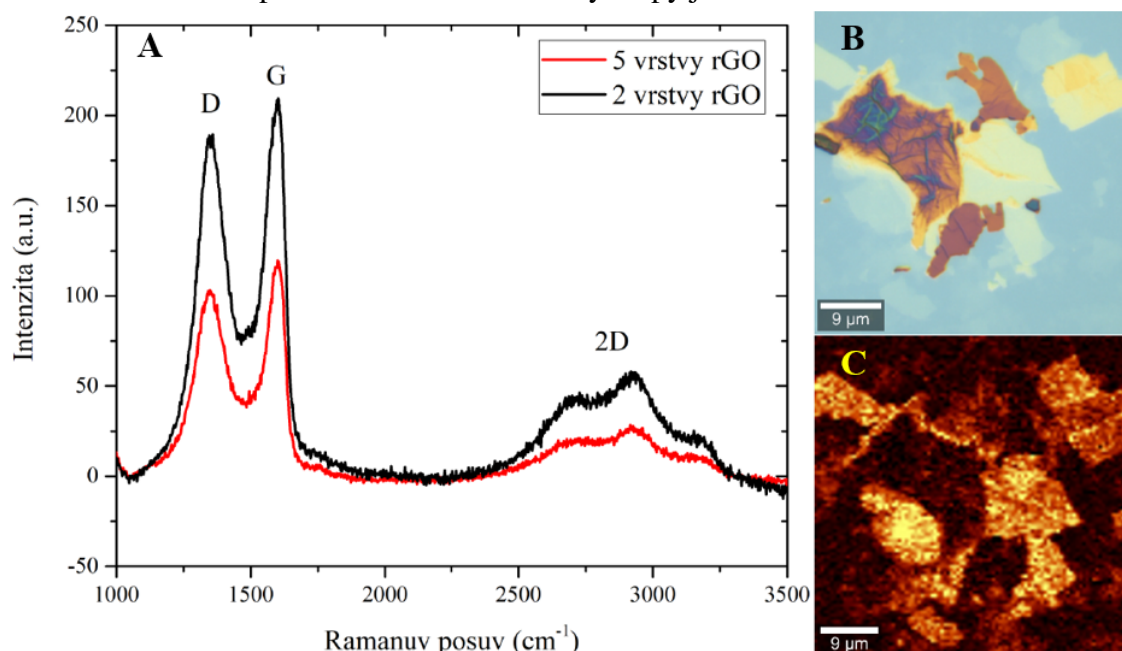
Vločky grafenu na Si/SiO₂ substrátu jsou při určitých tloušťkách SiO₂ viditelné optickým mikroskopem [45]. Na Obr. 3.9 je vidět srovnání dvou připravených koncentrací (1:2 a 1:6). Ze snímků je patrné, že pro nižší poměr ředění (1:2) je dosaženo lepšího pokrytí substrátu vločkami.



Obr. 3.9: Snímky rGO pomocí optického mikroskopu (objektiv 100x); (A) koncentrace (rGO:H₂O) 1:2; (B) koncentrace (rGO:H₂O) 1:6

3.4.2 Ramanova spektroskopie

Charakterizace vzorků rGO byla provedena pomocí přístroje WITec alpha300 R. K měření byl využit zelený laser o vlnové délce 532 nm. Výkon laserového svazku bylo nutno nastavit na 5 mW, při větších hodnotách totiž docházelo k viditelnému poškození vzorku. Naměřené spektrum včetně Ramanovy mapy je na Obr. 3.10.

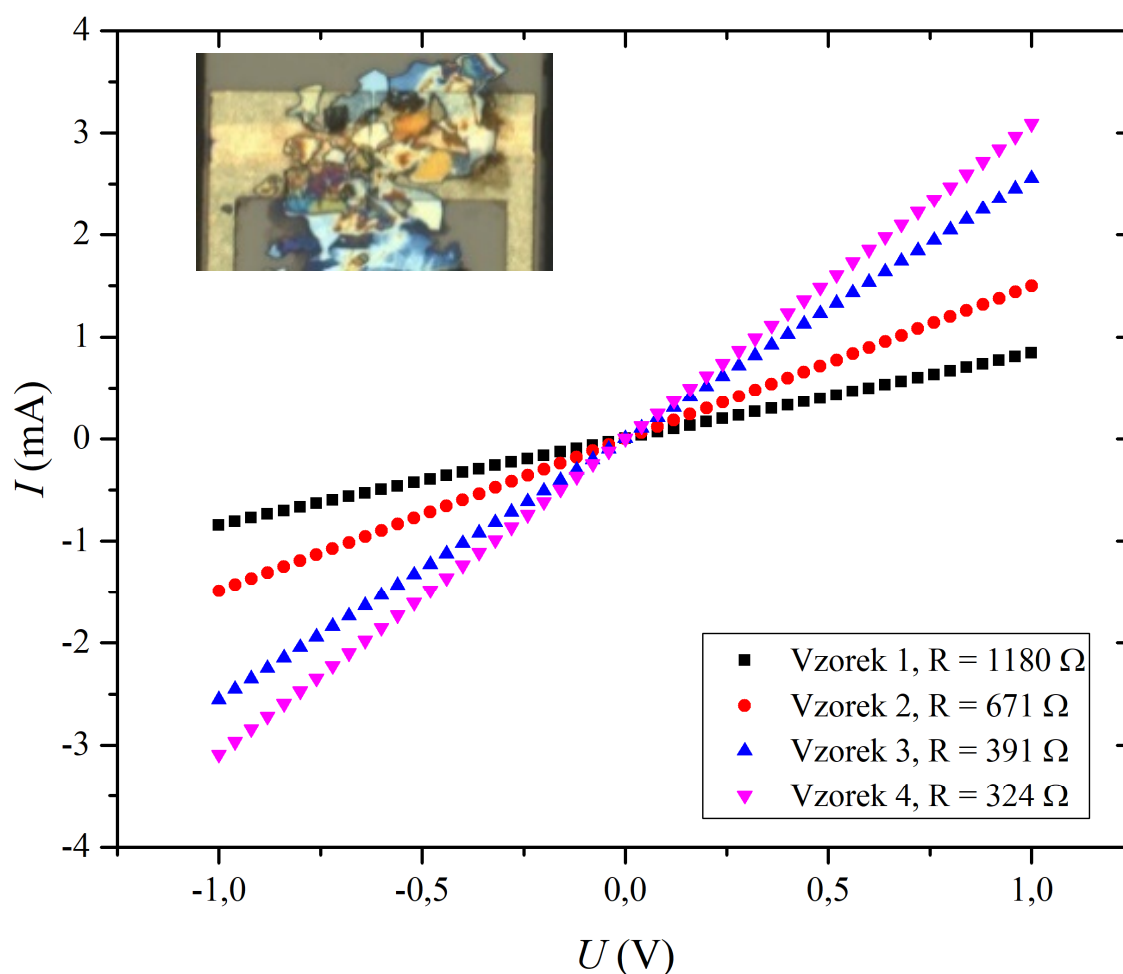


Obr. 3.10: (A) Naměřená Ramanova spektra; (B) Snímek vloček z optického mikroskopu; (C) Ramanova mapa (světlá barva značí vločky s nízkým počtem vrstev).

Srovnáním naměřených spekter s literaturou lze určit počet vrstev. Roli zde hraje hlavně poměr a pozice vrcholů D a G. Dalším důležitým ukazatelem pak je tvar vrcholu 2D. Počet vrstev lze orientačně určit i pomocí optického mikroskopu, kdy velmi světlé, téměř průhledné vločky mají nejnižší počet vrstev (zpravidla 1–4) [46, 47].

3.4.3 Charakterizace rGO dvoubodovou metodou měření

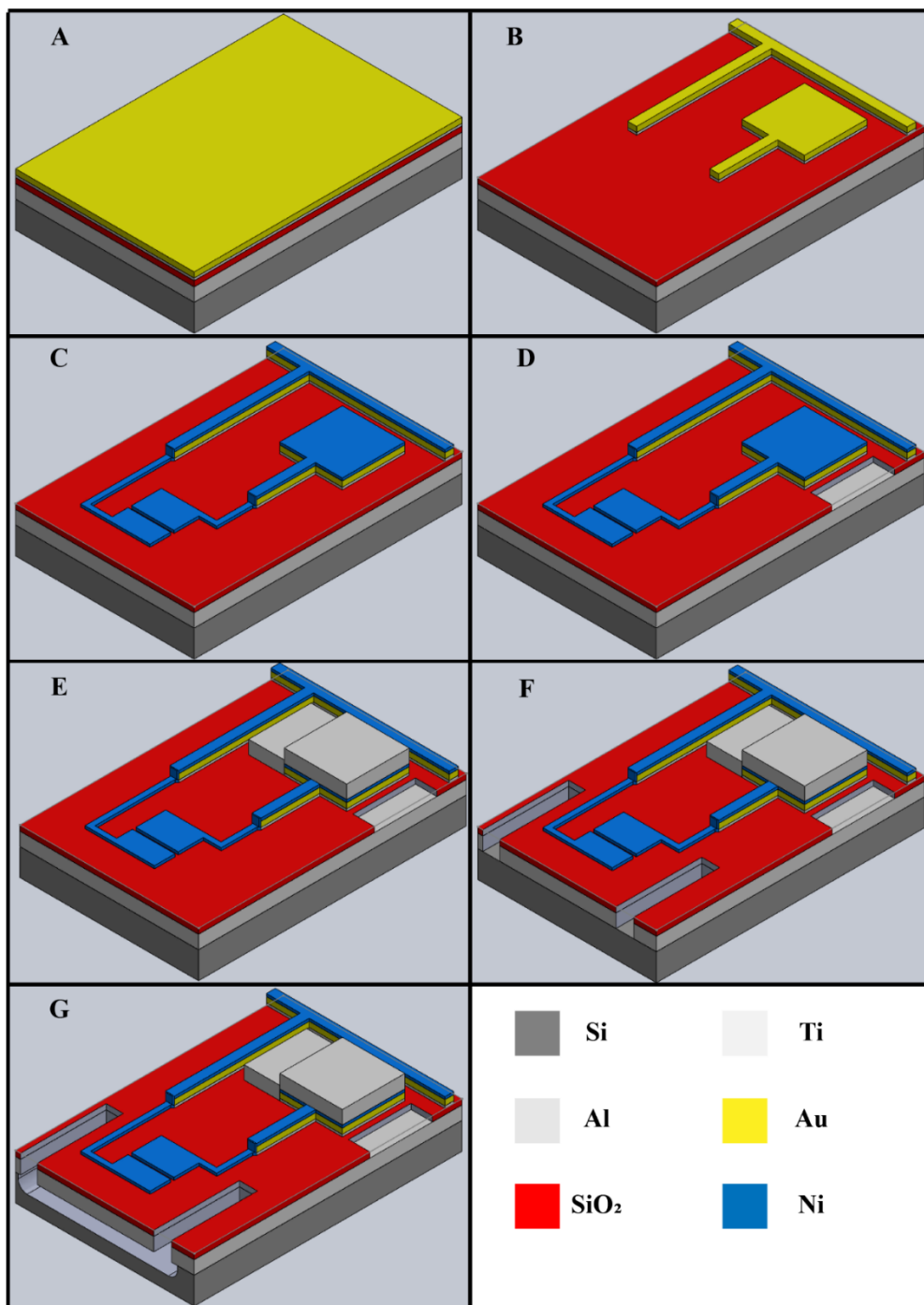
Stejným postupem, který je uveden v kapitole 3.1, byly naměřeny VA charakteristiky rGO (Obr. 3.11). Vzorek nebylo nutno žíhat ve vakuové peci, elektrický kontakt mezi rGO a elektrodou byl dostačující již po sušení. Kvůli malým rozměrům vloček bylo možné rGO zcharakterizovat pouze na strukturách se vzdáleností elektrod 0,5 μm . Měřením bylo ukázáno, že odpor rGO je přibližně o dva řády nižší než odpor GO.



Obr. 3.11: Naměřené VA charakteristiky pro rGO

3.5 Výroba MEMS struktury

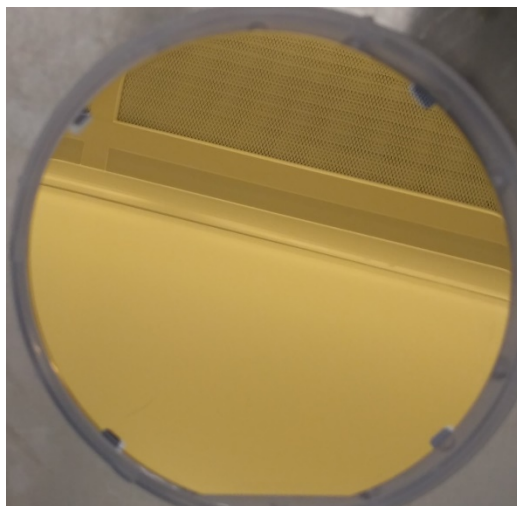
Výrobní proces se skládá ze sedmi základních kroků. V těchto krocích byly zahrnuty depozice tenkých vrstev, litografie a suché leptání. Celý proces je schematicky znázorněn na Obr. 3.12.



Obr. 3.12: Schematické znázornění procesu výroby. (A) Depozice Al, SiO₂, Ti, Au (B) Vytvoření vodivých Ti/Au cest (C) Tvorba vrchních Ni elektrod (D) Otvor pro gate (E) Al plošky pro wire bonding (F) Příprava nosníku (G) Podleptání nosníku pomocí XeF₂

1. krok – depozice vrstev

Jako základní materiál pro výrobu struktury byl použit Ø 100 mm Si wafer s krystalografickou orientací (100). Jeho tloušťka byla $(525 \pm 20) \mu\text{m}$. Na tento wafer byla pomocí e-beam napařování deponována $\approx 1 \mu\text{m}$ tlustá vrstva Al. Při tomto procesu byla udržována konstantní depoziční rychlost ($\approx 0,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$). Dalším deponovaným materiálem byl SiO_2 o tloušťce $\approx 150 \text{ nm}$. Pro tuto část byla použita metoda PECVD. Do komory přístroje (Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro 100) byly přivedeny dva plyny, silan (SiH_4) s tokem $3 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ a oxid dusný (N_2O) s tokem $13 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Wafer byl při depozici zahříván pouze na teplotu 100°C , jelikož potřebnou energii pro reakci dodává plasma. Při použití těchto parametrů byla vrstva SiO_2 vytvářena rychlostí $\approx 0,17 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Následně byla pomocí e-beam napařování vytvořena adhezí $\approx 15 \text{ nm}$ tlustá vrstva Ti, na kterou byla deponována $\approx 150 \text{ nm}$ tlustá vrstva Au s rychlostí depozice $\approx 0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Výsledek depozičních kroků je zobrazen na Obr. 3.13.



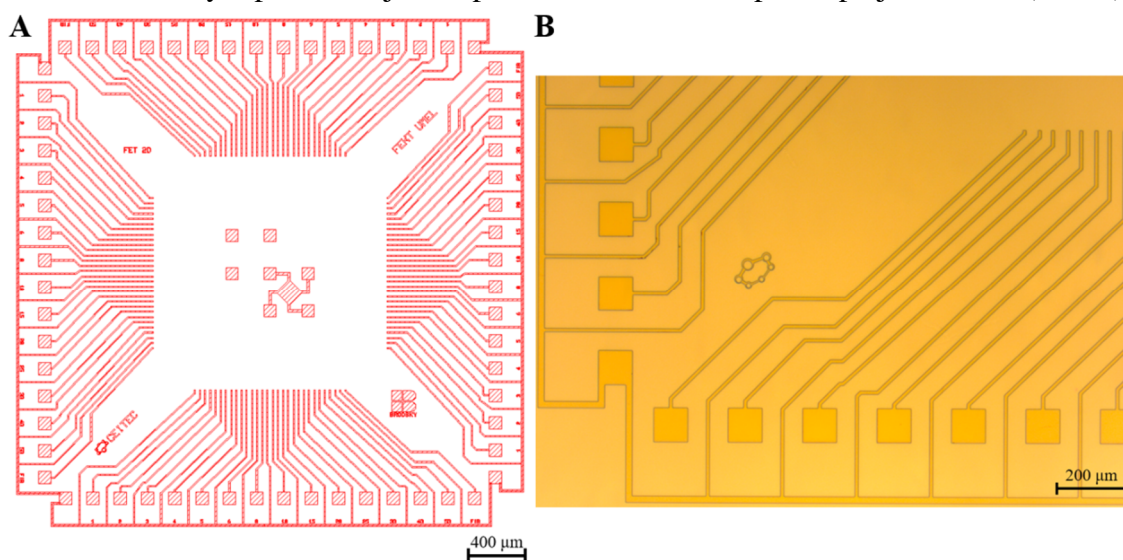
Obr. 3.13: Si wafer po depozici vrstev $\approx 1,5 \mu\text{m}$ Al, $\approx 150 \text{ nm}$ SiO_2 , $\approx 10 \text{ nm}$ Ti, $\approx 150 \text{ nm}$ Au

2. krok – vytvoření vodivých cest

V této části procesu bylo třeba odleptat vrstvu Au a Ti podle vytvořeného motivu. Pro tento motiv bylo nejdříve nutno vyrobit masku. Používala se křemenná maska pokrytá vrstvou Cr a oxidu chromitého (antireflexní vrstva). Na této masce byla již od výrobce nanесena vrstva pozitivního fotorezistu. Motiv byl na masce osvícen pomocí systému Direct Write Laser (DWL), kde paprsek laseru osvětluje zadaný motiv. Vyvolání fotorezistu následně probíhalo ve vývojce AZ 726 MIF. Do nádoby se nalilo dostatečné množství roztoku ($\approx 300 \text{ ml}$), následně byla do vývojky ponořena maska a za jemného mechanického krouživého pohybu s nádobou docházelo během $\approx 20 \text{ s}$ k vyvolání fotorezistu. Mechanickým pohybem bylo umožněno odplavení vzniklých sloučenin, které by mohly zabraňovat další reakci. Po uplynutí daného času byla maska vytažena, opláchnuta deionizovanou vodou a osušena proudem dusíku (N_2). Následně proběhla optická kontrola vyvolaného motivu pod mikroskopem. Poté následovalo mokré leptání Cr vrstvy pomocí roztoku TechniEtch Cr01. Doba leptání byla $\approx 50 \text{ s}$, v průběhu procesu

bylo však třeba reakci vizuálně kontrolovat a masku vytáhnout, až došlo k odstranění Cr vrstvy, což se projevuje zprůhledněním masky.

V další části tohoto kroku byl na wafer aplikován pozitivní fotorezist AZ5214E. Nejprve byl wafer umístěný na vyhřívané plotně (hot plate) zahřát na teplotu 135 °C. Následně bylo aplikováno HMDS, které má za úkol zlepšit adhezi fotorezistu k waferu. Takto ošetřený wafer byl poté umístěn do spin-coateru, kde na něj byl nanesen fotorezist. Uvedením waferu do vysokých otáček (4000 ot/min) došlo k rovnoměrnému rozptýlení fotorezistu. Na závěr byl wafer znovu umístěn na vyhřátou plotnu, aby došlo k vytvrzení nanesené vrstvy. Toto vytvrzení se nazývá zapečení (softbake) a probíhá při teplotě 110 °C po dobu 50 s. Následovala expozice waferu přes vyrobenou masku, která probíhala na přístroji Mask Aligner MA8. Došlo k osvětlení vybraných míst fotorezistu (Obr. 3.14) pomocí UV záření. Po expozici bylo třeba vyvolat fotorezist ve vývojce AZ 726 obdobným procesem jako v předchozím odstavci, pouze po jinou dobu (≈ 50 s).

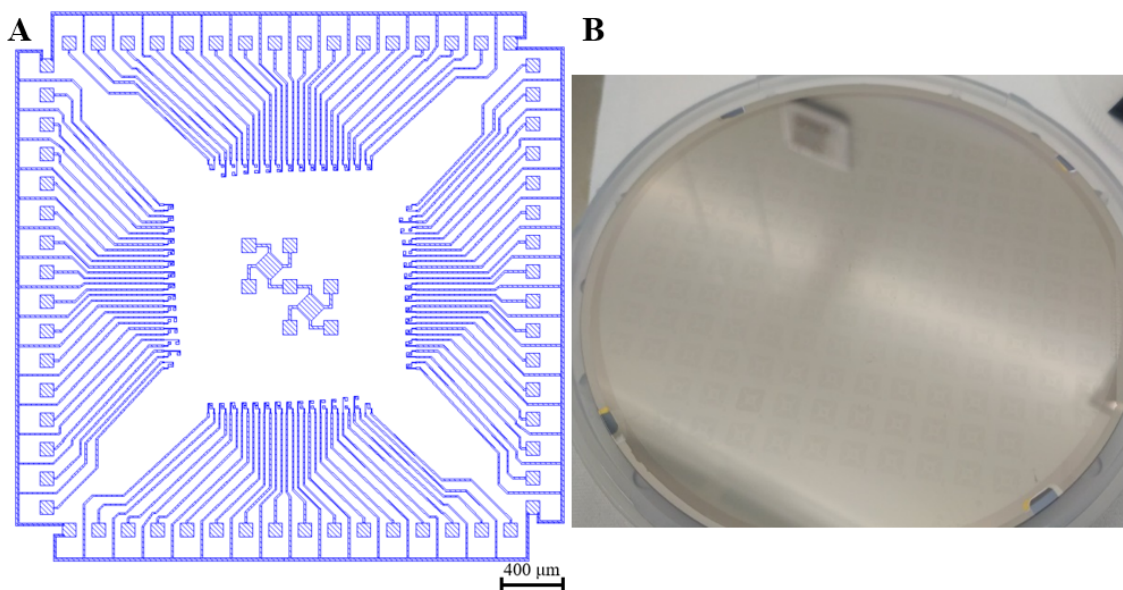


Obr. 3.14: (A) Motiv vodivých cest; (B) Snímek z optického mikroskopu

Na wafer byl přenesen motiv, který bylo nutno vyleptat. Vrstva Au byla odleptána pomocí Ion Beam Etching (IBE), též označováno jako Ion milling. Na substrát dopadá paprsek iontů argonu (Ar) a dochází k odprášení materiálu. Po provedení tohoto kroku bylo nutno odstranit fotorezist v N-methylpyrrolidonu (NMP) zahřátém na 80 °C.

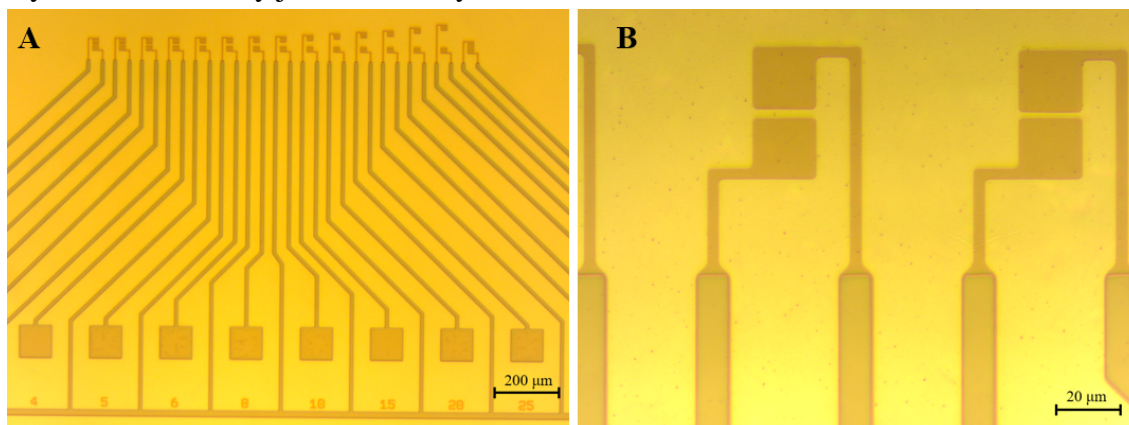
3. krok – vytvoření elektrod

Z hlediska kompatibility s grafenem se jako nejlepší materiál pro elektrody jeví Au. Jelikož je pro použitý výrobní proces Au nevhodné (problém při podleptávání nosníků pomocí XeF₂ par, které mírně leptá také Au), tak byl jako materiál pro elektrody zvolen Ni. Pomocí e-beam napařování byla na wafer nadeponována ≈ 40 nm vrstva tohoto materiálu (Obr. 3.15). Proběhla litografie, která zakryla místa pro elektrody a již vytvořené vodivé cesty. Vrstva Ni byla odleptána pomocí IBE. Protože touto cestou došlo k poškození podložního SiO₂, byla pro další vzorek zvolena jiná metoda vytvoření elektrod.



Obr. 3.15: (A) Motiv elektrod; (B) Wafer po depozici ≈ 40 nm Ni

Aby nebylo nutno vyrábět novou masku s invertovaným motivem, bylo při litografii provedeno obrácení motivu (image reversal). Wafer byl po klasickém osvětlení přes masku umístěn na hot plate o teplotě 120°C , kde byl ponechán 120 s. Následovala expozice celého waferu bez masky (flood exposure). Tímto způsobem byl wafer připraven pro depozici Ni pomocí e-beam napařování a následný lift-off. Odstranění fotorezistu společně s nadeponovaným materiálem proběhlo v NMP při teplotě 80°C . Vytvořené elektrody jsou zobrazeny na Obr. 3.16.



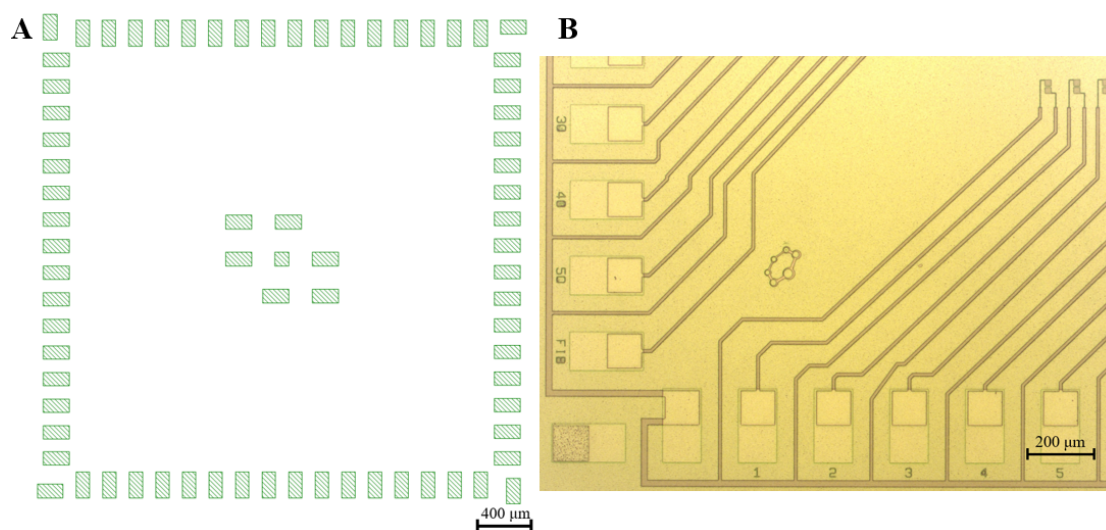
Obr. 3.16: Snímky vytvořených elektrod z optického mikroskopu, (A) objektiv 5x, (B) objektiv 20x

4. krok – otvor pro kontaktování gate

V tomto kroku proběhla litografie, při které byly vytvořeny čtyři čtvercové otvory skrz SiO_2 v každém rohu čipu. Tento motiv byl následně vyleptán pomocí reaktivního iontového leptání (RIE) na přístroji Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro NGP 80 vystavením waferu působení $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{O}_2$ plazmě po dobu 6 minut.

5. krok – Al plošky pro wire bonding

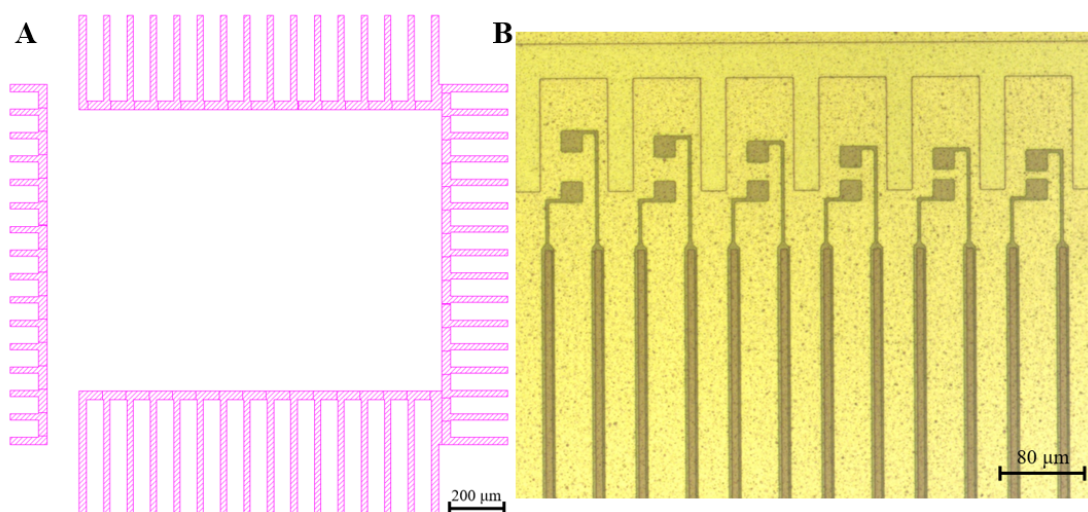
Na připravený wafer s HMDS byl nejdříve nacoatován podložní fotorezist AR-BR 5460. Ve spin-coateru byl substrát roztočen na 2000 ot/min po dobu 60 s. Takto byla vytvořena $\approx 1,4 \mu\text{m}$ tlustá vrstva rezistu. Po dokončení coatování byl wafer umístěn na hot plate, kde byl vystaven teplotě 150°C po dobu 5 minut. Na takto připravenou podložní vrstvu byl nanesen fotorezist AR-P 3540. Při 4000 ot/min po dobu 60 s byla vytvořena $\approx 1,4 \mu\text{m}$ tlustá vrstva. Vytvrzení fotorezistu probíhalo na vyhřívané plotně při teplotě 100°C po dobu 120 s. Osvícením přes masku byl připraven motiv (Obr. 3.17) odkrývající kontaktovací plošky. Poté proběhla depozice Al pomocí e-beam napařování. Rychlost růstu vrstvy byla $\approx 0,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. V zahřátém NMP byl poté proveden lift-off.



Obr. 3.17: (A) Motiv plošek pro wire bonding; (B) Snímek z optického mikroskopu

6. krok – příprava nosníku

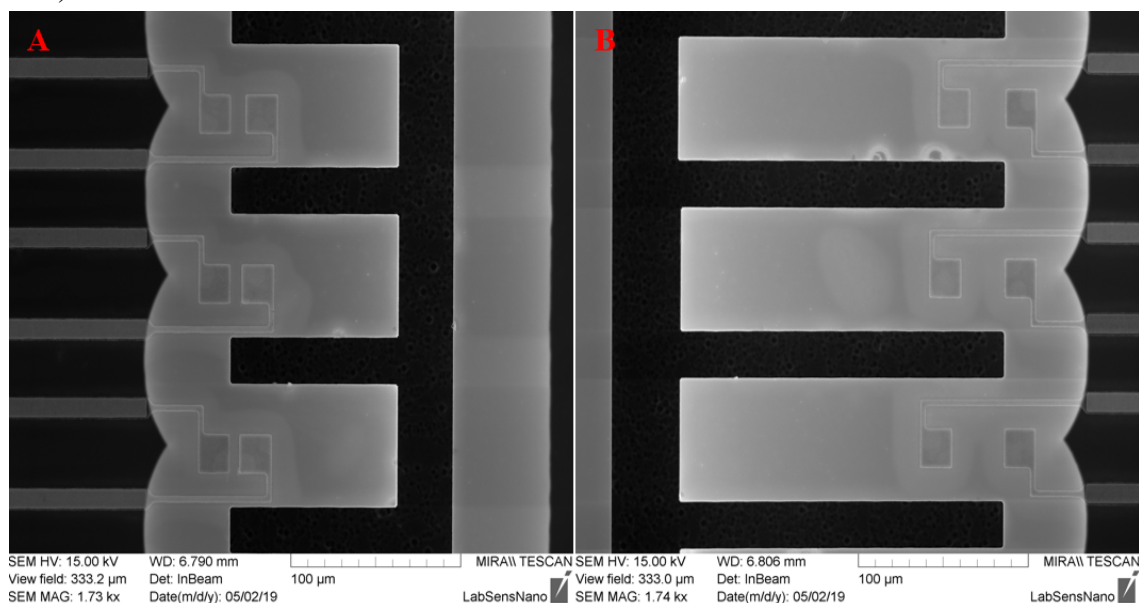
Na wafer byl přenesen motiv nosníků (Obr. 3.18) pomocí litografie. Nejprve bylo nutno odleptat vrstvu SiO_2 . Proces leptání měl stejné parametry jako v kroku č. 4, jelikož se leptala vrstva o stejné tloušťce. Dále byla odleptána vrstva Al na přístroji Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro 100. Wafer byl vystaven působení $\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$ plazmě po dobu 150 s.



Obr. 3.18: (A) Motiv nosníků; (B) Snímek z optického mikroskopu

7. krok – uvolnění nosníku

V tomto kroku bylo třeba odleptat vrstvu Si pod nosníkem, aby tak byl umožněn jeho ohyb. Kvůli eliminaci chyb se leptaly již jednotlivé čipy, které byly předtím nařezány na poloautomatické pile ESEC 8003. Leptání probíhalo v nasycených parách fluoridu xenonového (XeF_2). Vzorek byl umístěn v komoře, kde docházelo k cyklickému napouštění a odsátí XeF_2 . Za účelem zvýšení Si/ SiO_2 selektivity byl do komory napouštěn ještě N_2 . Poměr $\text{XeF}_2:\text{N}_2$ byl 1:2. Leptání trvalo ≈ 30 minut, proběhlo 25 cyklů napouštění a odsávání XeF_2 . Použitý proces leptal izotropně, docházelo tedy i k částečnému podleptávání struktury ve směru k vodivým cestám (na Obr. 3.19 viditelné jako světlá část).



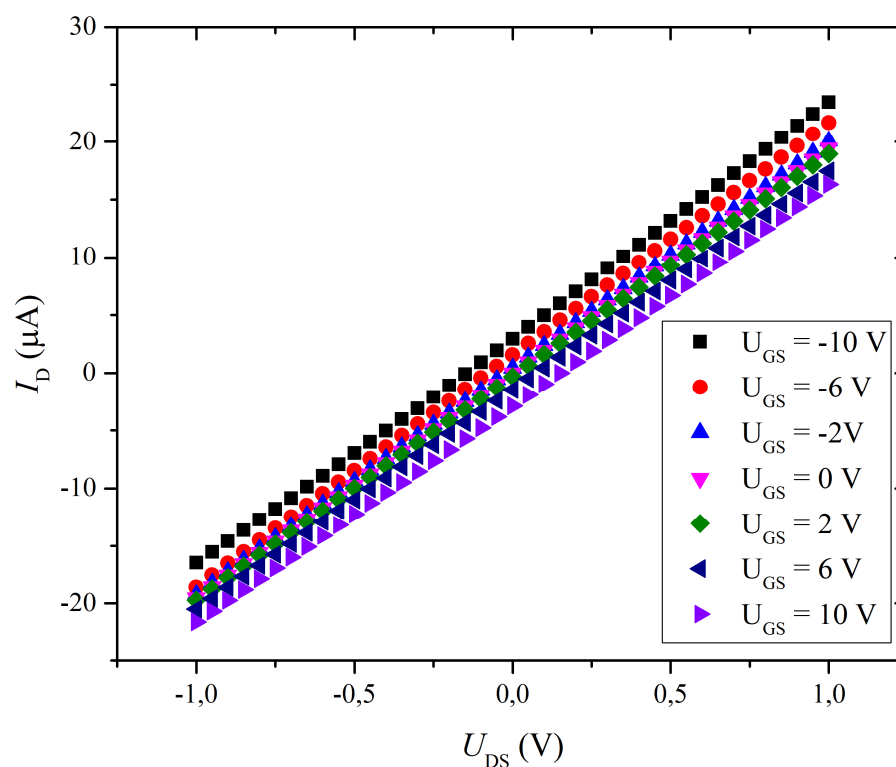
Obr. 3.19: Snímky podleptaných nosníků z elektronového mikroskopu, (A) Nosník 100 µm; (B) Nosník 200 µm

3.6 2D materiál na vyrobené struktuře

Tato kapitola popisuje vytvoření a charakterizaci vzorku pro dva typy grafenu. Prvním je rGO, který byl použit již v kapitole 3.4. Druhým typem je přenesený grafen, který je následně vytvarován na elektrodách pomocí systému DWL.

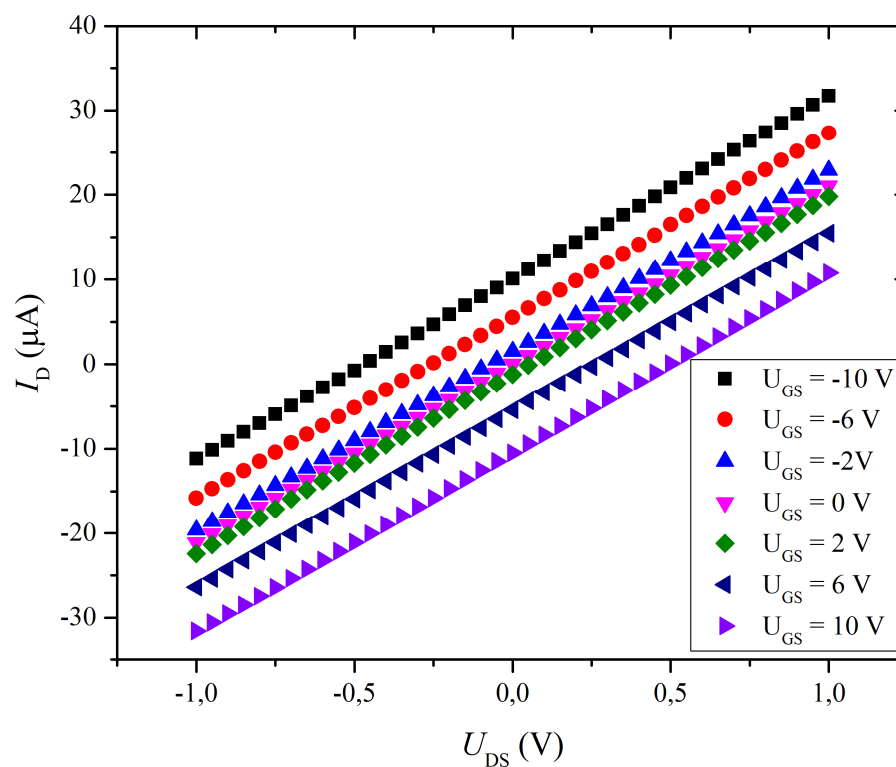
3.6.1 Vyrobená struktura s rGO

Stejným postupem jako v kapitole 3.4 byla na vyrobenou strukturu nanесena disperze rGO pomocí pipetového nakapání. Vzorek byl sušen a kvůli nedostatečnému elektrickému kontaktu mezi rGO a Ni elektrodou byl také žíhán ve vakuové peci. Žíhání probíhalo při tlaku $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ Pa s teplotou ≈ 200 °C po dobu 48 hodin. Měření volt-ampérových charakteristik probíhalo na hrotovém zařízení Cascade M150 s pomocí měřicí stanice Keithley 4200A-SCS. Použitím třetího hrotu bylo připojeno napětí U_{GS} , které bylo nastavováno v rozsahu od -10 V do $+10$ V. Napětí $U_{DS} = 1$ V bylo v průběhu měření konstantní. Naměřené průběhy jsou na Obr. 3.20.



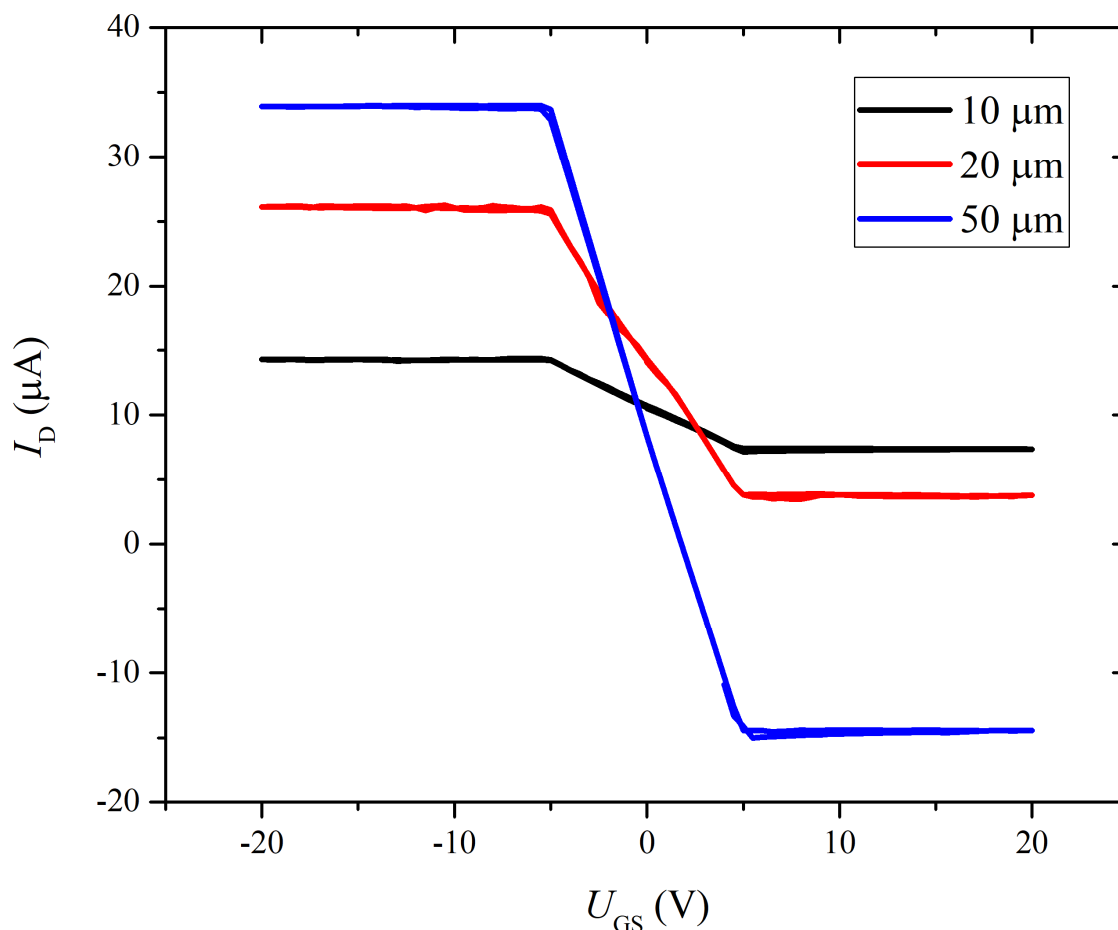
Obr. 3.20: VA charakteristiky po připojení napětí na gate, vzdálenost elektrod 3 μm

Z naměřených průběhů bylo zjištěno, že změnou napětí U_{GS} docházelo ke zmenšení odporu. Toto zmenšení bylo výraznější pro větší vzdálenost mezi elektrodami (Obr. 3.21).



Obr. 3.21: VA charakteristiky po připojení napětí na gate, vzdálenost elektrod 5 μm

Následně byla změřena závislost procházejícího proudu I_D na připojeném hradlovém napětí U_{GS} (Obr. 3.22). Bylo zjištěno, že v rozsahu od -5 V do $+5$ V dochází ke změnám protékajícího proudu. Za hranicemi tohoto rozsahu již proud zůstává konstantní.



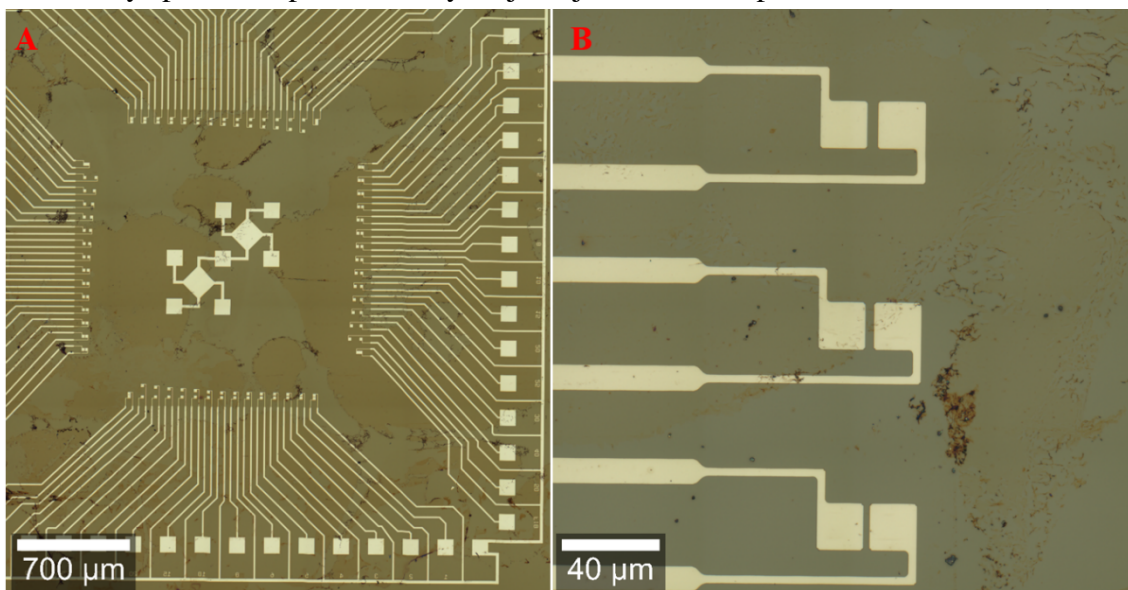
Obr. 3.22: Závislost protékajícího proudu na hradlovém napětí pro tři vzdálenosti mezi elektrodami

3.6.2 Vyrobená struktura s grafenem

Nejprve byla vyrobena testovací struktura, která sloužila pro zjištění kompatibility mezi Ni elektrodami a grafenem. Na Si waferu s ≈ 200 nm SiO_2 byly pomocí techniky lift-off vytvořeny ≈ 40 nm tlusté Ni elektrody. Takto připravený wafer byl diamantovou pilou rozřezán na jednotlivé čtveřice čipů.

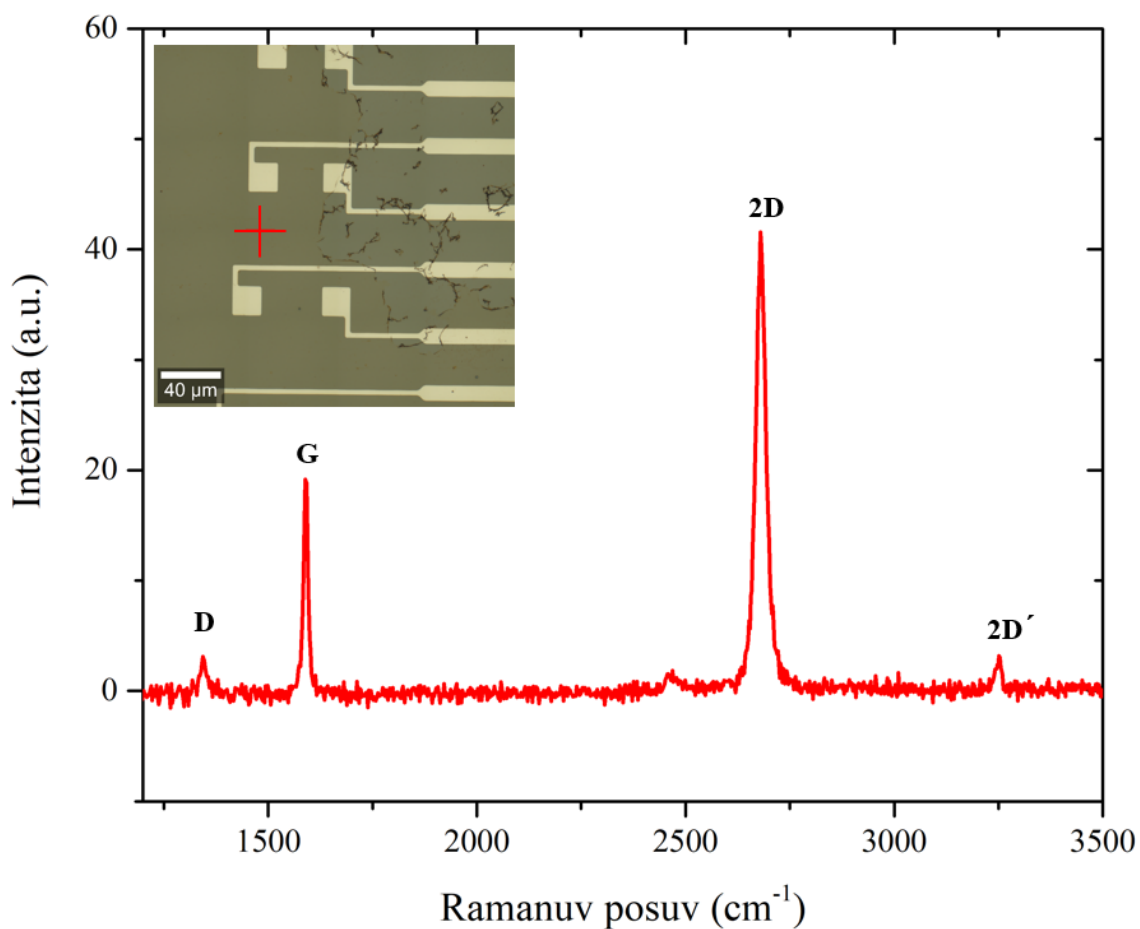
Vrstva grafenu byla připravena pomocí CVD ve speciální peci na Ústavu fyzikálního inženýrství (FSI VUT). Do pece byla umístěna tenká Cu fólie, která byla za nízkého tlaku ($\approx 10^{-3}$ Pa) zahřata na teplotu ≈ 1000 °C. Po přivedení CH_4 do komory byl tlak zvýšen na ≈ 70 Pa. Takto došlo k rozložení molekul CH_4 a růstu vrstvy grafenu. Tato vrstva byla pokryta polymethylmethakrylátovým (PMMA) fotorezistem. Elektrolytickou reakcí ve vodě byl krytý grafen oddělen od Cu fólie. Plovoucí grafen s vrstvou PMMA byl přenesen na vyrobenou čtveřici čipů. PMMA fotorezist byl odstraněn ponořením čipů do acetonové lázně na 60 s.

Po přenesení grafenu (Obr. 3.23) byla provedena jeho charakterizace pomocí Ramanovy spektroskopie. Cílem bylo zjistit jeho kvalitu a počet vrstev.



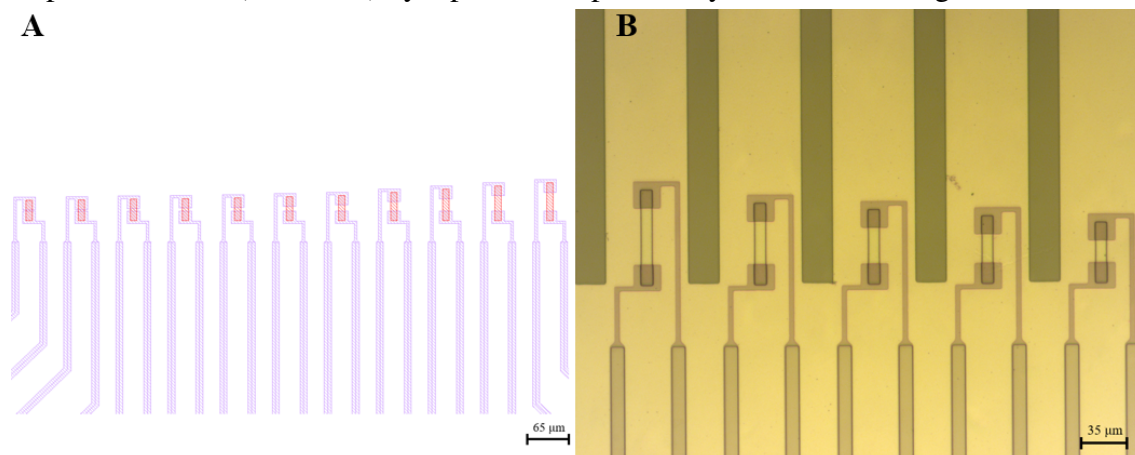
Obr. 3.23: Snímky čipu po přenesení grafenu, objektiv 10x

Ze získaných Ramanových spekter (Obr. 3.24) bylo zjištěno, že se jedná o jednovrstvý grafen (dáno poměrem G:2D vrcholů, který je $\approx 1:2$) a je téměř bez defektů (velmi malý vrchol D).



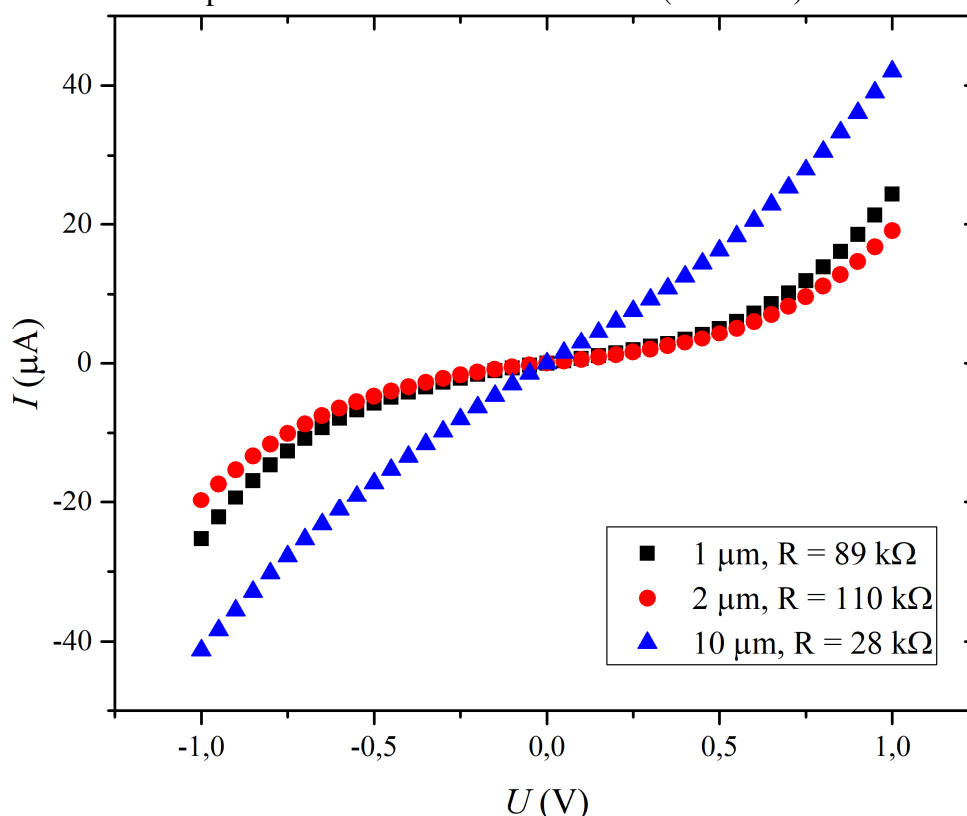
Obr. 3.24: Ramanovo spektrum přeneseného grafenu na testovací strukturu

Vytvořenou vrstvu grafenu bylo třeba vytvarovat tak, aby grafen zůstal pouze na elektrodách. Vzorek byl nejprve pokryt $\approx 1,4 \mu\text{m}$ tlustou vrstvou fotorezistu AZ5214 E a umístěn na vyhřívanou plotnu, kde proběhlo vytvrzení fotorezistu při 110°C dobu 50s. Expozice motivu (Obr. 3.25) byla provedena pomocí systému Heidelberg DWL 66-fs.



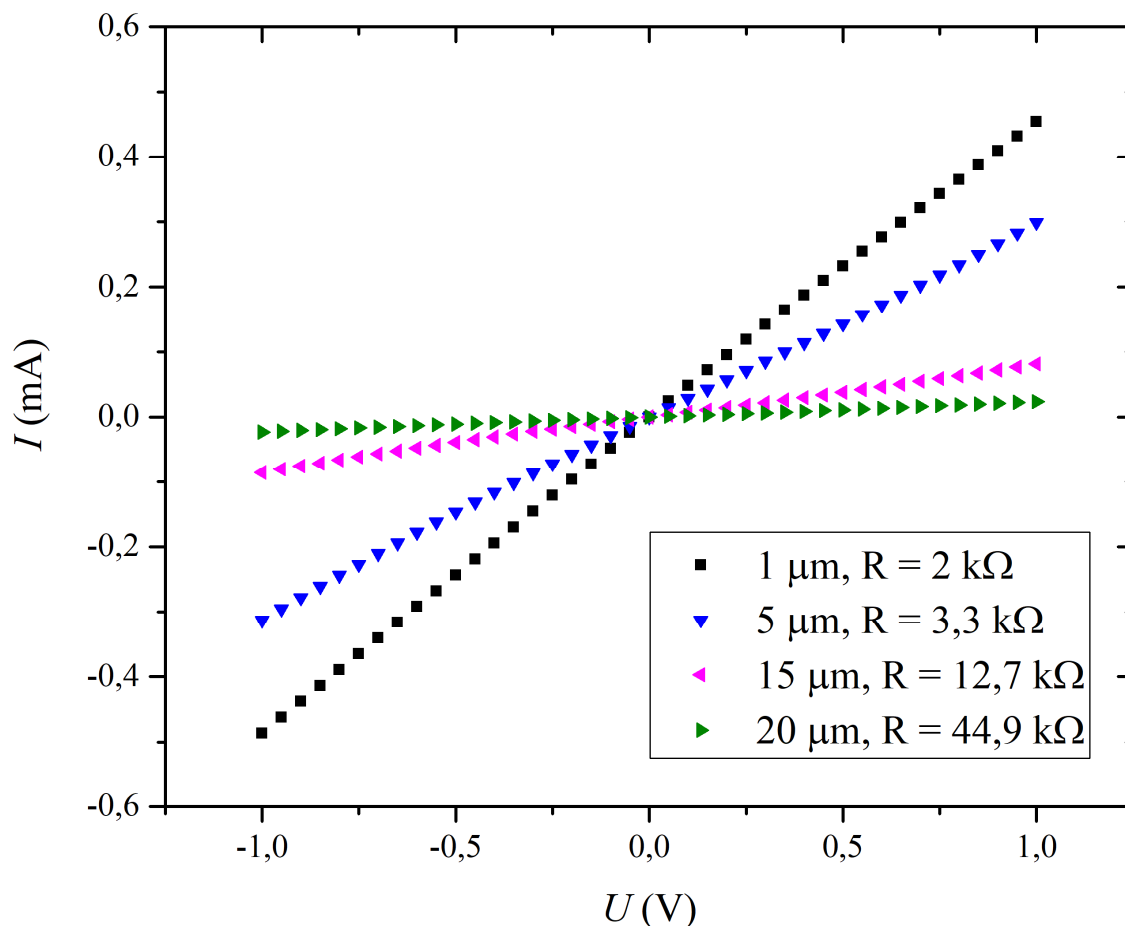
Obr. 3.25: (A) Motiv pro zakrytí grafenu (červeně); (B) Snímek zakrytého grafenu z optického mikroskopu, objektiv 20x

Vzorek byl umístěn do přístroje Diener NANO Plasma cleaner, ve kterém byl působením O_2 plazmy po dobu 6 minut odleptán nezakrytý grafen. V zahřátém NMP byl odstraněn fotorezist a proběhlo měření VA charakteristik (Obr. 3.26).



Obr. 3.26: VA charakteristiky pro různé vzdálenosti elektrod na testovací struktuře (bez žíhání); Odpor rovnoměrně neroste se vzdáleností mezi elektrodami, což je zřejmě způsobeno nehomogenním rozdělením zrn grafenu.

Žíháním ve vakuové peci při teplotě 200 °C po dobu 48 hodin došlo ke zlepšení elektrického kontaktu mezi grafenem a elektrodami. Snížil se tak měřený odpor (Obr. 3.27).



Obr. 3.27: VA charakteristiky pro různé vzdálenosti mezi elektrodami na testovací struktuře (žíhaný vzorek)

Po ověření kompatibility Ni s grafenem byla vrstva grafenu přenesena na hotovou strukturu. Tato vrstva byla znovu vytvarována pomocí systému DWL a leptání v O₂ plazmě. Dalším krokem bylo podleptání nosníků v parách XeF₂. V této části bylo důležité, aby grafen zůstal zakrytý fotorezistem. V opačném případě pravděpodobně docházelo k dotování grafenu fluorem. Došlo tak ke změně jeho elektrických vlastností a z grafenu se stal izolant [48]. Na závěr byl pomocí zahřátého NMP odstraněn fotorezist a vzorek byl žíhán ve vakuové peci při teplotě ≈ 200 °C po dobu 48 hodin.

Po skončení žíhání bylo zjištěno, že se na povrchu vzorku vytvořil zrnitý nevodivý povlak. Ten zřejmě vznikl kontaminací ve vakuové peci. Nepodařilo se tedy změřit VA charakteristiky.

4 ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce byla provedena literární rešerše a volt-ampérová charakterizace GO dvoubodovou metodou měření. GO byl použit jako předstupeň pro charakterizaci grafenu. Měřením byla ukázána závislost výsledného odporu GO na vzdálenosti mezi elektrodami. Naměřené volt-ampérové charakteristiky měly nelineární průběh, což ukazovalo na Schottkyho kontakt mezi GO a elektrodou. Při dalším žhání vzorků docházelo ke zlepšení tohoto kontaktu a naměřené charakteristiky pak již měly lineární průběh.

Dále byla provedena charakterizace měřených vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie. Cílem použití této metody bylo zjistit, zda se skutečně jedná o GO. Byl pozorován posun naměřených spekter v ose intenzity Ramanova rozptylu, který byl způsoben změnou lokace měřeného místa při opakování měření. Po srovnání s literaturou byla nalezena podobnost charakteristických vrcholů GO.

V průběhu bakalářské práce také probíhal návrh vlastní MEMS struktury v programu KLayout. Hlavní částí navržené struktury byly nosníky, které nesly elektrody. Mezi těmito elektrodami byl pomocí UV litografie vytvářen grafen. Účelem samotného nosníku byla možnost jeho ohybu. Tím by bylo docíleno mechanického natahování grafenu umístěného mezi elektrodami, a tedy i změny jeho elektrických a chemických vlastností.

V rámci bakalářské práce dále proběhla výroba této struktury v čistých prostorách CEITEC VUT. Samotný proces výroby zahrnoval 5 až 6 litografických kroků, v závislosti na metodě depozice grafenu. Na této vyrobené struktuře pak byla provedena volt-ampérová charakterizace grafenu dvoubodovou metodou. Dále byla provedena i charakterizace Ramanovou spektroskopií. Na vyrobené struktuře byla ověřena možnost připojení hradlového napětí. Kvůli nepředpokládaným komplikacím (dlouhodobě nefunkční přístroj na CEITEC VUT, praskání přeneseného grafenu) nebylo provedeno ohnutí nosníku. Na vyrobené struktuře byla ověřena možnost připojení hradlového napětí. Jako vhodná možnost pokračování se pak jeví nahrazení grafenu jiným, v dnešní době perspektivnějším 2D materiálem. Tím může být fosforen, arsenen, antimonen, silicen nebo germanen.

5 LITERATURA

- [1] BAE, S., H. KIM, Y. LEE, X. F. XU, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, Aug 2010, 5(8), 574-578. DOI: 10.1038/Nnano.2010.132. ISSN 1748-3387.
- [2] What is Raman Spectroscopy? *NANOPHOTON* [online]. 2016 [October 31, 2018]. Available from: <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>
- [3] LEE, S., K. LEE AND Z. H. ZHONG Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, Nov 2010, 10(11), 4702-4707. DOI: 10.1021/nl1029978. ISSN 1530-6984.
- [4] COOPER, D. R., B. D'ANJOU, N. GHATTAMANENI, B. HARACK, et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 2012, 56. DOI: 10.5402/2012/501686. ISSN 2090-7400.
- [5] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, Jan-Mar 2009, 81(1), 109-162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861.
- [6] HAN, M. Y., B. OZYILMAZ, Y. B. ZHANG AND P. KIM Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, May 18 2007, 98(20). DOI: Artn 20680510.1103/Physrevlett.98.206805. ISSN 0031-9007.
- [7] GABLECH, I., J. PEKAREK, J. KLEMPA, V. SVATOS, et al. Monoelemental 2D materials-based field effect transistors for sensing and biosensing: Phosphorene, antimonene, arsenene, silicene, and germanene go beyond graphene. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, Aug 2018, 105, 251-262. DOI: 10.1016/j.trac.2018.05.008. ISSN 0165-9936.
- [8] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Oct 22 2004, 306(5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075.
- [9] GEIM, A. K. AND K. S. NOVOSELOV The rise of graphene. *Nature Materials*, Mar 2007, 6(3), 183-191. DOI: Doi 10.1038/Nmat1849. ISSN 1476-1122.
- [10] PARTOENS, B. AND F. M. PEETERS From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B*, Aug 2006, 74(7). DOI: Artn 07540410.1103/Physrevb.74.075404. ISSN 1098-0121.
- [11] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 1947, 71(9), 622-634. DOI: Doi 10.1103/Physrev.71.622. ISSN 0031-899X.
- [12] ZAN, R., Q. M. RAMASSE, U. BANGERT AND K. S. NOVOSELOV Graphene Reknits Its Holes. *Nano Letters*, Aug 2012, 12(8), 3936-3940. DOI: 10.1021/nl300985q. ISSN 1530-6984.
- [13] SCHULTZ, B. J., R. V. DENNIS, V. LEE AND S. BANERJEE An electronic structure perspective of graphene interfaces. *Nanoscale*, 2014, 6(7), 3444-3466. DOI: 10.1039/C3NR06923K. ISSN 2040-3364.
- [14] DU, X., I. SKACHKO, A. BARKER AND E. Y. ANDREI Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, Aug 2008, 3(8), 491-495. DOI: 10.1038/nnano.2008.199. ISSN 1748-3387.
- [15] BRIGGS, B. D., B. NAGABHIRAVA, G. RAO, R. GEER, et al. Electromechanical robustness of monolayer graphene with extreme bending. *Applied Physics Letters*, Nov 29 2010, 97(22). DOI: Artn 22310210.1063/1.3519982. ISSN 0003-6951.
- [16] BOUSA, M., G. ANAGNOSTOPOULOS, E. DEL CORRO, K. DROGOWSKA, et al. Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene. *physica*

- status solidi (b), 2016/12/01 2016, 253(12), 2355-2361. DOI: 10.1002/pssb.201600233. ISSN 0370-1972.
- [17] GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, Jun 19 2009, 324(5934), 1530-1534. DOI: 10.1126/science.1158877. ISSN 0036-8075.
 - [18] NOVOSELOV, K. S. AND A. H. C. NETO Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, 2012, 2012(T146), 014006. ISSN 1402-4896.
 - [19] YU, Q. K., J. LIAN, S. SIRIPONGLERT, H. LI, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, Sep 15 2008, 93(11). DOI: Artn 11310310.1063/1.2982585. ISSN 0003-6951.
 - [20] LI, X. S., W. W. CAI, J. H. AN, S. KIM, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, Jun 5 2009, 324(5932), 1312-1314. DOI: 10.1126/science.1171245. ISSN 0036-8075.
 - [21] ZHAN, N., M. OLMEDO, G. P. WANG AND J. L. LIU Layer-by-layer synthesis of large-area graphene films by thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy. *Carbon*, May 2011, 49(6), 2046-2052. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.033. ISSN 0008-6223.
 - [22] ZHU, Y. W., S. MURALI, W. W. CAI, X. S. LI, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, Sep 15 2010, 22(35), 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068. ISSN 0935-9648.
 - [23] GANGULY, A., S. SHARMA, P. PAPA-KONSTANTINOU AND J. HAMILTON Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*, Sep 1 2011, 115(34), 17009-17019. DOI: 10.1021/jp203741y. ISSN 1932-7447.
 - [24] HIDAYAH, N. M. S., W. W. LIU, C. W. LAI, Z. NORIMAN, et al. Comparison on Graphite, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide: Synthesis and Characterization. *Proceedings of the International Conference of Global Network for Innovative Technology and Awam International Conference in Civil Engineering (Ignite-Aicce'17): Sustainable Technology and Practice for Infrastructure and Community Resilience*, 2017, 1892. DOI: Unsp 150002-110.1063/1.5005764. ISSN 0094-243X.
 - [25] Science of micro Raman spectroscopy. *CRAIC TECHNOLOGIES* [online]. Available from: <http://www.microspectra.com/support/the-science/raman-science>
 - [26] SWARTZENDRUBER, L. J. *Calculations for comparing two-point and four-point probe resistivity measurements on rectangular bar-shaped semiconductor samples*. Edition ed.: [U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards]; for sale by the Superintendent of Documents, Govt. Print. Off., 1964.
 - [27] SCHUETZE, A. P., W. LEWIS, C. BROWN AND W. J. GEERTS A laboratory on the four-point probe technique. *American Journal of Physics*, Feb 2004, 72(2), 149-153. DOI: 10.1119/1.1629085. ISSN 0002-9505.
 - [28] Techniques for measuring resistivity for materials characterization. *TEKTRONIX* [online]. n.d. [November 20, 2018]. Available from: http://www.tek.com/dl/1KW-60826-0_4200AMaterialsAppsGuide.pdf
 - [29] BANASZCZYK, J., A. SCHWARZ, G. DE MEY AND L. VAN LANGENHOVE The Van der Pauw Method for Sheet Resistance Measurements of Polypyrrole-Coated Para-aramide Woven Fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, Sep 5 2010, 117(5), 2553-2558. DOI: 10.1002/app.32186. ISSN 0021-8995.

- [30] TEHRANI, S. Z., W. L. LIM AND L. LEE Correction factors for films resistivity measurement. *Measurement*, Apr 2012, 45(3), 219-225. DOI: 10.1016/j.measurement.2011.11.019. ISSN 0263-2241.
- [31] LIM, S. H. N., D. R. MCKENZIE AND M. M. M. BILEK van der Pauw method for measuring resistivity of a plane sample with distant boundaries. *Review of Scientific Instruments*, Jul 2009, 80(7). DOI: Artn 07510910.1063/1.3183503. ISSN 0034-6748.
- [32] VAN DER PAUW, L. J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*, 1959 1959, 20, 220-224.
- [33] *An Introduction to MEMS*. Edition ed. Loughborough University: PRIME Faraday Partnership, 2002. ISBN 1-84402-020-7.
- [34] SONJE, R. U. AND S. V. BORDE Micro-Electromechanical Systems. *International Journal Of Modern Engineering Research*, 2014, 4(3). ISSN 2249–6645.
- [35] VASHIST, S. K. *A Review of microcantilevers for sensing applications*. Edition ed., 2007. 1-15 p.
- [36] Matthias Köfferlein. KLayout 0.25.3 [software]. [cited November 29, 2018]. Available from: <https://www.klayout.de/index.php>.
- [37] GABLECH, I. CMOS compatible piezoelectric resonator with FET structure for graphene monolayer properties modulation. Doctoral thesis Brno University of Technology, 2018.
- [38] SLOBODIAN, O. M., P. M. LYTVYN, A. S. NIKOLENKO, V. M. NASEKA, et al. Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Nanoscale Research Letters*, May 8 2018, 13. DOI: Artn 13910.1186/S11671-018-2536-Z. ISSN 1556-276X.
- [39] California Institute of Technology. I-V Software [cited November 28, 2018]. Available from: <http://mkelzenb.caltech.edu/software/IV/index.html>.
- [40] Renishaw. WiRe 3.4 [software]. [cited November 29, 2018]. Available from: <https://www.renishaw.com/en/raman-software--9450>.
- [41] AL-MARRI, A. H., M. KHAN, M. KHAN, S. F. ADIL, et al. Pulicaria glutinosa Extract: A Toolbox to Synthesize Highly Reduced Graphene Oxide-Silver Nanocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, Jan 2015, 16(1), 1131-1142. DOI: 10.3390/ijms16011131. ISSN 1422-0067.
- [42] VEERAPANDIAN, M., Y. T. SEO, H. SHIN, K. YUN, et al. Functionalized graphene oxide for clinical glucose biosensing in urine and serum samples. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7, 6123-6136. DOI: 10.2147/Ijn.S38402. ISSN 1178-2013.
- [43] PERUMBILAVIL, S., P. SANKAR, T. P. ROSE AND R. PHILIP White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(5), 051104. DOI: 10.1063/1.4928124.
- [44] MARCANO, D. C., D. V. KOSYNKIN, J. M. BERLIN, A. SINITSKII, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2010/08/24 2010, 4(8), 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368. ISSN 1936-0851.
- [45] BLAKE, P., E. W. HILL, A. H. CASTRO NETO, K. S. NOVOSELOV, et al. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, Aug 6 2007, 91(6). DOI: Artn 06312410.1063/1.2768624. ISSN 0003-6951.

- [46] GRAF, D., F. MOLITOR, K. ENSSLIN, C. STAMPFER, et al. Raman imaging of graphene. *Solid State Communications*, Jul 2007, 143(1-2), 44-46. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.01.050. ISSN 0038-1098.
- [47] WU, J. B., M. L. LIN, X. CONG, H. N. LIU, et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, Mar 7 2018, 47(5), 1822-1873. DOI: 10.1039/c6cs00915h. ISSN 0306-0012.
- [48] STINE, R., W.-K. LEE, K. E. WHITENER, J. T. ROBINSON, et al. Chemical Stability of Graphene Fluoride Produced by Exposure to XeF₂. *Nano Letters*, 2013/09/11 2013, 13(9), 4311-4316. DOI: 10.1021/nl4021039. ISSN 1530-6984.

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1.1: Hlavní šestiúhelníková mřížka a dvě trojúhelníkové podmřížky grafenu [4] . | 11 |
| Obr. 1.2: Zobrazení pásové struktury grafenu, vodivostní (červeně) a valenční (modře) pásy se potkávají na Diracových bodech (E_D). Na obrázku je též zobrazen posun Fermiho hladiny E_F [13] | 12 |
| Obr. 1.3: Mechanická exfoliace grafenu. (A) Lepicí páska je přitlačena na povrch grafitu. (B) Na pásce je zachyceno několik vrstev grafenu. (C) Páska je přiložena na zvolený substrát. (D) Po odlepení zůstává na substrátu v ideálním případě jedna vrstva grafenu [18]..... | 14 |
| Obr. 1.4: Dvouvrstvý grafen na Cu, rozměry vrstvy 5x5 cm [3]..... | 15 |
| Obr. 1.5: Schematické zobrazení zpracování převíjením substrátu [1] | 15 |
| Obr. 1.6: Světlo dopadající na vzorek a jeho následný rozptyl [2]..... | 17 |
| Obr. 1.7: Zobrazení změn energie pro rozptyl světla [2]..... | 17 |
| Obr. 1.8: Měření ρ dvoubodovou metodou..... | 18 |
| Obr. 1.9: Měření ρ čtyřbodovou metodou na waferu [28]..... | 19 |
| Obr. 1.10: Plošný vzorek libovolného tvaru, na obvodu má čtyři kontakty M, N, O a P [32] | 20 |
| Obr. 1.11: Graf zobrazující závislost faktoru f na poměru naměřených odporů [28]..... | 21 |
| Obr. 2.1: Různé druhy mikronosníků (A) Obdélníkový (B) Čtvercový (C) Trojúhelníkový [35]..... | 22 |
| Obr. 2.2: Schematický nákres nosníku | 23 |
| Obr. 3.1: Vyrobená struktura pro charakterizaci 2D materiálu [37]..... | 24 |
| Obr. 3.2: Volt-ampérové charakteristiky pro různé mezery mezi elektrodami | 25 |
| Obr. 3.3: Volt-ampérové charakteristiky pro stoupající čas žíhání pro 0,5 μm vzdálené elektrody | 25 |
| Obr. 3.4: Naměřená Ramanova spektra pro dva časy žíhání, statický režim snímání spektra, korekce pozadí provedena | 26 |
| Obr. 3.5: Naměřená Ramanova spektra pro dva časy žíhání, prodloužený (extended) režim snímání spektra, korekce pozadí provedena | 27 |
| Obr. 3.6: Výsledný návrh struktury pro charakterizaci 2D materiálů | 28 |
| Obr. 3.7: Detail návrhu nosníků s elektrodami pro elektrickou charakterizaci grafenu vytvářeného pomocí UV litografie | 29 |
| Obr. 3.8: Nanesený rGO na Si waferu s SiO_2 pomocí pipetového nanášení | 29 |
| Obr. 3.9: Snímky rGO pomocí optického mikroskopu (objektiv 100x); (A) koncentrace (rGO:H ₂ O) 1:2; (B) koncentrace (rGO:H ₂ O) 1:6..... | 30 |
| Obr. 3.10: (A) Naměřená Ramanova spektra; (B) Snímek vloček z optického mikroskopu; (C) Ramanova mapa (světlá barva značí vločky s nízkým počtem vrstev). | 30 |
| Obr. 3.11: Naměřené VA charakteristiky pro rGO..... | 31 |
| Obr. 3.12: Schematické znázornění procesu výroby. (A) Depozice Al, SiO_2 , Ti, Au (B) Vytvoření vodivých Ti/Au cest (C) Tvorba vrchních Ni elektrod (D) Otvor pro gate | |

| | |
|---|----|
| (E) Al plošky pro wire bonding (F) Příprava nosníku (G) Podleptání nosníku pomocí XeF_2 | 32 |
| Obr. 3.13: Si wafer po depozici vrstev $\approx 1,5 \mu\text{m Al}$, $\approx 150 \text{ nm SiO}_2$, $\approx 10 \text{ nm Ti}$, $\approx 150 \text{ nm Au}$ | 33 |
| Obr. 3.14: (A) Motiv vodivých cest; (B) Snímek z optického mikroskopu | 34 |
| Obr. 3.15: (A) Motiv elektrod; (B) Wafer po depozici $\approx 40 \text{ nm Ni}$ | 35 |
| Obr. 3.16: Snímky vytvořených elektrod z optického mikroskopu, (A) objektiv 5x, (B) objektiv 20x | 35 |
| Obr. 3.17: (A) Motiv plošek pro wire bonding; (B) Snímek z optického mikroskopu .. | 36 |
| Obr. 3.18: (A) Motiv nosníků; (B) Snímek z optického mikroskopu..... | 36 |
| Obr. 3.19: Snímky podleptaných nosníků z elektronového mikroskopu, (A) Nosník $100 \mu\text{m}$; (B) Nosník $200 \mu\text{m}$ | 37 |
| Obr. 3.20: VA charakteristiky po připojení napětí na gate, vzdálenost elektrod $3 \mu\text{m}$.. | 38 |
| Obr. 3.21: VA charakteristiky po připojení napětí na gate, vzdálenost elektrod $5 \mu\text{m}$.. | 38 |
| Obr. 3.22: Závislost protékajícího proudu na hradlovém napětí pro tři vzdálenosti mezi elektrodami | 39 |
| Obr. 3.23: Snímky čipu po přenesení grafenu, objektiv 10x | 40 |
| Obr. 3.24: Ramanovo spektrum přeneseného grafenu na testovací struktuře | 40 |
| Obr. 3.25: (A) Motiv pro zakrytí grafenu (červeně); (B) Snímek zakrytého grafenu z optického mikroskopu, objektiv 20x..... | 41 |
| Obr. 3.26: VA charakteristiky pro různé vzdálenosti elektrod na testovací struktuře (bez žíhání); Odpor rovnoměrně neroste se vzdáleností mezi elektrodami, což je zřejmě způsobeno nehomogenním rozdělením zrn grafenu. | 41 |
| Obr. 3.27: VA charakteristiky pro různé vzdálenosti mezi elektrodami na testovací struktuře (žíhaný vzorek) | 42 |

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Zkratky:

| Zkratka | Anglický název | Překlad |
|---------------|---|--|
| BiCMOS | Bipolar CMOS | Bipolární-CMOS technologie |
| CMOS | Complementary Metal Oxide Semiconductor | Technologie kov-oxid-polovodič |
| CVD | Chemical Vapor Deposition | Chemická depozice z plynné fáze |
| DWL | Direct Write Laser | Přímá litografie laserem |
| FET | Field-effect Transistor | Tranzistor řízený elektrickým polem |
| IBE | Ion Beam Etching | Leptání iontovým svazkem |
| LCC | Leadless Chip Carrier | Bezvývodové pouzdro |
| MEMS | Microelectromechanical Systems | Mikroelektromechanické systémy |
| PECVD | Plasma Enhanced CVD | Chem. depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem |
| RIE | Reactive Ion Etching | Reaktivní iontové leptání |
| SEM | Scanning Electron Microscopy | Rastrovací elektronová mikroskopie |
| TEM | Transmission Electron Microscopy | Transmisní elektronová mikroskopie |
| UHV | Ultra High Vacuum | Ultravysoké vakuum |

Symbols:

| Symbol | Název veličiny | Jednotky |
|--------------------------|---------------------------|---|
| μ | Pohyblivost nosičů náboje | $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| E | Youngův modul | Pa |
| F | Síla | N |
| f | Rezonanční frekvence | Hz |
| h | Výška | m |
| I | Proud | A |
| I_M | Moment setrvačnosti | $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ |
| k | Konstanta pružnosti | $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ |
| k_c | Korekční faktor | – |
| l | Délka | m |
| m | Hmotnost | kg |
| n | Koncentrace nosičů náboje | cm^{-2} (pro 2D materiál) |
| R | Elektrický odpor | Ω |
| S | Plocha | m^2 |
| U | Napětí | V |
| w | Šířka | m |
| ρ | Rezistivita | $\Omega \cdot \text{m}$ |